# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADEMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

**PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS**

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**TOME DEUX CENT QUATRE-VINGTIÈME**

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

**PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1975**



PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1975

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

PHYSICOCHIMIE DES DIÉLECTRIQUES. – *Étude critique des méthodes de détermination du moment électrique moléculaire en solutions diluées.* Note (*) de M. **Józef Hurwic** et Mme **Marie-Françoise Pelliccia-Galand**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a indiqué les sources d'erreurs possibles, expérimentales et théoriques.

A partir de très petites différences des valeurs du moment dipolaire $\mu$ déterminé par la méthode des solutions diluées dans un solvant non polaire, on tire souvent des conclusions sur la structure des molécules ou sur la formation de complexes moléculaires soluté-solvant. Il faut néanmoins tenir compte des erreurs possibles.

La méthode exige la mesure de trois grandeurs : la permittivité $\varepsilon$ par rapport au vide, l'indice de réfraction $n$ et la masse volumique $\rho$ des solutions étudiées. Chacune de ces mesures est entachée d'une erreur expérimentale.

La grandeur la plus importante et la plus sensible est la permittivité. On la trouve par mesure de la capacité électrique d'une cellule-condensateur contenant les liquides étudiés. Il faut étalonner cette cellule au moyen d'un liquide dont la valeur de $\varepsilon$ est bien connue et proche de la valeur cherchée. Le plus commode est d'employer dans ce but les solvants qu'on utilisera ensuite. Leur permittivité est comprise entre 2 et 3, tandis que pour l'eau $\varepsilon \cong 80$. Alors une trace d'eau augmente un peu $\varepsilon$. C'est pourquoi les étalons et les solvants utilisés doivent être très soigneusement séchés. Mais il existe le danger d'introduire une certaine quantité d'humidité provenant de l'air pendant les essais. Et, plus grave, cette quantité varie avec le degré hygrométrique de l'air et avec la durée du contact entre l'air et le liquide. Pour éviter ces inconvénients, l'un de nous avait proposé, comme étalons, des solutions saturées d'eau dans le benzène et dans $CCl_4$, à une température constante ([1]). On a déterminé, de façon très précise, leur permittivité à différentes températures [([2]) à ([4])]. Ces étalons sont bien définis, exactement reproductibles et d'un emploi facile. Dans le cas où l'eau n'entre pas en interaction avec la substance étudiée, on peut se servir de ces solutions comme solvants pour déterminer $\mu$. Sagnes et Casadeval ([5]) ont montré que, pour des composés comportant des fonctions $> C = O$, $> N-$, $-NO_2$ et halogène, on peut, sans introduire une erreur importante, utiliser les solvants tels que le benzène, $CCl_4$, le cyclohexane, en équilibre avec l'humidité atmosphérique.

Les mesures de $n$, à l'aide d'un réfractomètre ou, encore mieux, d'un interféromètre, sont relativement faciles. La détermination pycnométrique de $\rho$, bien que très simple du point de vue théorique, n'est en réalité pas très facile, surtout pour les liquides volatils.

Ayant les valeurs de $\varepsilon$ et $\rho$, on peut calculer la polarisabilité totale massique $p$ de la solution, et ensuite, connaissant les fractions molaires $x$ (indice « 1 », désigne le solvant; « 2 », le soluté), obtenir la polarisabilité totale molaire moyenne P de la solution. Si cette grandeur était additive on pourrait trouver $P_2$, connaissant $P_1$, à partir de la formule $P = P_1 x_1 + P_2 x_2$. En réalité, la valeur de $P_2$, obtenue de cette façon, dépend de $x_2$. Cet

écart à l'additivité provient des interactions électrostatiques, négligées par la théorie de Debye, entre les molécules polaires du soluté. Pour éliminer l'influence de ce phénomène, il faut extrapoler $P_2$ à dilution infinie.

La méthode d'extrapolation de Hedestrand ([6]) suppose la linéarité approchée de $\varepsilon$ et de $\rho$ par rapport à $x_2$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 (1+\alpha x_2) \quad \text{et} \quad \rho = \rho_1 (1+\beta x_2), \tag{1}$$

d'où on trouve les coefficients $\alpha$ et $\beta$. L'erreur de leur détermination ne doit pas, suivant Jadżyn et Malecki ([7]), dépasser 0,05 pour que l'erreur de la valeur obtenue de $\mu$ ne dépasse pas 0,01 D.

La méthode de Le Fèvre et Vine [([8]), ([9])] applique l'additivité suivant la formule $p = p_1 w_1 + p_2 w_2$, $w$ étant la fraction massique, et suppose des relations linéaires approchées analogues à (1), mais par rapport à $w_2$. Cette méthode permet d'utiliser des solvants dont la masse molaire M est inconnue (par exemple les mélanges), car cette grandeur n'entre pas dans la formule finale.

Halverstadt et Kumler ([10]), au lieu de $\rho$, prennent en considération le volume massique qui dans leur approximation doit varier linéairement avec $w_2$.

La méthode de Guggenheim et Smith [([11]), ([12])] peut être particulièrement recommandée. Ces auteurs supposent la linéarité de $\varepsilon$ et du carré de l'indice de réfraction $n_D$ pour la raie D du sodium en fonction de $w_2$, et par extrapolation à $w_2 \to 0$, après certaines simplifications, obtiennent $\mu$. Cette méthode a l'avantage d'éviter les délicates mesures de $\rho$.

Toutes ces méthodes donnent la valeur $P_{2\infty}$ extrapolée de $P_2$, obtenue par certaines approximations. Lorsque l'influence des interactions électrostatiques entre les dipoles moléculaires du soluté est éliminée, on peut appliquer cette valeur à la formule de Debye :

$$P_{2\infty} = P_{E2} + P_{A2} + \frac{4}{9} \pi \frac{N}{kT} \mu^2, \tag{2}$$

$P_{E2}$ et $P_{A2}$ étant les polarisabilités molaires respectivement électronique et atomique.

On peut trouver la valeur de $P_{E2}$ suivant la formule

$$P_{E2} = \frac{n_{2\infty}^2 - 1}{n_{2\infty}^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} \equiv R_{2\infty}, \tag{3}$$

$n_{2\infty}$ étant la valeur de $n$ extrapolé, à partir du domaine visible, à la longueur d'onde infinie. Or $n_{2\infty} < n_{2D}$ et $R_{2D} > R_{2\infty}$. La différence $R_{2D} - R_{2\infty} = R_{2D} - P_{E2}$ est de l'ordre de grandeur de $P_A$. Et ici les différents auteurs choisissent assez arbitrairement : $P_{E2} + P_{A2} = R_{2D}$ ou 1,05 $R_{2D}$ ou 1,1 $R_{2D}$ et même plus, en obtenant suivant la formule (2) des valeurs de $\mu$ remarquablement différentes.

Enfin, à toutes les erreurs indiquées, il faut ajouter l'effet de solvant. Même dans les solvants inertes, à cause de la polarisation des molécules non polaires du solvant par les molécules polaires étudiées, la différence $\Delta\mu$ entre la valeur de $\mu$ déterminée en solution

et celle obtenue en phase gazeuse peut atteindre 0,2 D pour une valeur moyenne $\mu \cong 2$ D. Naturellement, dans le cas d'interactions spécifiques, pour la même substance $\Delta\mu$ peut même dépasser 0,6 D.

Ces différentes sources d'erreurs sont à l'origine du fait que les valeurs trouvées dans la littérature pour $\mu$ d'un même composé sont divergentes, même quand on se limite au même solvant. C'est ainsi que, par exemple, pour un composé si fondamental que l'aniline, en solutions benzéniques à 25°C, on a relevé des valeurs entre 1,3 et 1,6 D ([13]) (tableau I).

TABLEAU I

*Moment dipolaire de l'aniline en solutions benzéniques à 25°C*

| Auteurs | Année | $\mu$ (D) | Auteurs | Année | $\mu$ (D) |
|---|---|---|---|---|---|
| Estermann | 1928 | 1,6 | Le Fèvre et coll. | 1949 | 1,51 |
| Higashi | 1934 | 1,55 | Cumper et coll. | 1963 | 1,53 |
| Le Fèvre et Le Fèvre | 1936 | 1,52 | Azami | 1967 | 1,45 |
| Vasil'ev et Syrkin | 1941 | 1,55 | Cumper et Singleton | 1967 | 1,53 |
| Few et Smith | 1949 | 1,505 | | | |

Dans le présent travail, nous avons calculé, en utilisant les différentes méthodes précitées $\mu$ de l'aniline, à partir des données expérimentales de Cumper et Singleton ([14]) (tableau II)

TABLEAU II

*Moment dipolaire de l'aniline en benzène suivant les mesures de Cumper et Singleton* ([14])

| Méthode de calcul | $\mu$ (en debyes) | | |
|---|---|---|---|
| | $P_{E2}+P_{A2}=R_{2D}$ | $P_{E2}+P_{A2}=1{,}05\ R_{2D}$ | $P_{E2}+P_{A2}=1{,}1\ R_{2D}$ |
| Hedestrand | 1,54 | 1,52 | 1,49 |
| Le Fèvre et Vine | 1,54 | 1,52 | 1,49 |
| Halverstadt et Kumler | 1,54 | 1,52 | 1,49 |
| Guggenheim et Smith | 1,53 | – | – |

Nos résultats montrent que l'erreur introduite par la méthode d'extrapolation ne joue pas un grand rôle, tandis que l'erreur provenant de la valeur attribuée à $(P_{E2}+P_{A2})$ n'est pas négligeable. Cette dernière influence est particulièrement grande pour les substances peu polaires ($\mu < 1$ D). Dans ce cas, la valeur de l'expression $[P_2-(P_{E2}+P_{A2})]$ figurant dans la formule donnant $\mu$ suivant Debye, est très petite ([15]), alors la variation de $(P_{E2}+P_{A2})$ entre $R_{2D}$ et 1,1 $R_{2D}$ est relativement grande par rapport à $[P_2-(P_{E2}+P_{A2})]$ et influence nettement la valeur de $\mu$. Par exemple, pour le dioxanne qui est peu polaire ou presque non polaire, les valeurs de $\mu$ trouvées dans le benzène à la température ambiante, par certains auteurs, sont proches de 0,4 D [([13]), ([16])], mais on indique aussi la valeur 0 ([17]) (tableau III).

TABLEAU III

*Moment dipolaire du dioxanne en benzène à température ambiante*

| Auteurs | Année | μ (D) |
|---|---|---|
| Sängewald et Weissberger.......... | 1929 | 0,45 |
| Williams........................ | 1930 | 0,4 |
| Hunter et Partington.............. | 1933 | 0,40 |
| Mauret.......................... | 1954 | 0 |
| Pelliccia et Hurwic............... | 1973 | 0,45 |

La présente étude montre que les valeurs du moment dipolaire ne peuvent être comparées qu'à condition non seulement que les mesures expérimentales soient effectuées par la même méthode, à la même température et en utilisant le même solvant, mais aussi que la méthode de calcul utilisée soit la même.

(*) Séance du 25 novembre 1974.

(1) J. HURWIC, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Cl. III, 2, 1954, p. 489.
(2) J. HURWIC, S. MĄCZYŃSKI et A. RAMSZA, *Roczniki Chem.*, 40, 1966, p. 671.
(3) J. HURWIC, S. MĄCZYŃSKI et C. MROWIEC, *ibid.*, 41, 1967, p. 825.
(4) J. HURWIC, S. MĄCZYŃSKI et W. STARCZEWSKI, *ibid.*, 42, 1968, p. 1335.
(5) R. SAGNES et A. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1990.
(6) G. HEDESTRAND, *Z. phys. Chem.*, 2 B, 1929, p. 428.
(7) J. JADŻYN et J. MALECKI, *Wiad. Chem.*, 24, 1970, p. 157.
(8) R. J. W. LE FÈVRE et H. VINE, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1805.
(9) R. J. W. LE FÈVRE, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 1.
(10) J. F. HALVERSTADT et W. D. KUMLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(11) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
(12) J. W. SMITH, *ibid.*, 46, 1950, p. 394.
(13) A. L. MCCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, vol. 1, 1963; vol. 2, Rahara Enterprises, Cal. 1974.
(14) C. W. N. CUMPER et A. SINGLETON, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 1096.
(15) J. HURWIC et M. F. PELLICCIA-GALAND, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1073.
(16) M. F. PELLICCIA-GALAND et J. HURWIC, *ibid.*, 277, série C, 1973, p. 137.
(17) P. MAURET, *Ann. Fac. Sc. Univ. Toulouse*, Sc. math., Sc. phys., 18, 1954, p. 5.

*Laboratoire de Chimie des Diélectriques,*
*Université de Provence,*
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille-Cedex* 03.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Détermination des constantes cinétiques dans l'oxydation des métaux avec évaporation de l'oxyde.* Note (*) de MM. **Francesco Gesmundo** et **Furio Viani**, présentée par M. Jean Lecomte.

On propose une méthode simple pour la détermination des constantes de vitesse dans l'oxydation de métaux qui forment des oxydes volatils. La loi d'oxydation est obtenue par comparaison de la courbe expérimentale du poids avec les courbes théoriques calculées pour les différentes lois.

L'oxydation à haute température de métaux, qui forment des oxydes volatils, ou bien de leurs alliages, donne lieu, dans certains cas, à un changement de poids de l'échantillon dans le temps qui, au lieu de l'allure croissante normale présente un maximum [([1])-([9])]. Cet effet est dû à l'évaporation de l'oxyde couplée avec l'oxydation normale, qui amène à un changement de la cinétique d'oxydation, particulièrement pour des temps assez longs, quand le rôle de l'évaporation devient plus important. La cinétique globale a été étudiée pour la loi parabolique d'oxydation ([4]) ainsi que pour des lois d'ordre supérieur ([8]). Les constantes de vitesse pour l'oxydation du métal et pour l'évaporation de l'oxyde peuvent être obtenues à partir des résultats expérimentaux par comparaison avec les équations théoriques en faisant changer les deux constantes jusqu'à ce qu'on obtienne un bon accord avec la courbe expérimentale. Ce procédé est très long sauf si on connait des valeurs approchées d'au moins une constante par des mesures indépendantes.

Une méthode plus simple a été proposée ([8]) qui consiste à imposer à la courbe théorique de correspondre aux données expérimentales pour le changement de poids maximal et au moment où le changement de poids est zéro. Cette méthode demande seulement quelques itérations, mais il faut, de toute façon, que le comportement à l'oxydation de l'échantillon à long terme soit connu.

On propose ici un chemin différent pour calculer les constantes de vitesse à partir des données d'oxydation-évaporation. Pour appliquer cette méthode, il suffit de connaître la valeur expérimentale des coordonnées du maximum de la courbe de changement de poids en fonction du temps.

La loi, qui donne la vitesse de changement de l'épaisseur de la couche d'oxyde $x$ en fonction du temps, est obtenue de la manière suivante. Dans le cas général, la vitesse de changement de $x$, due à l'oxydation prend la forme

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_r}{x^r}. \tag{1}$$

Après intégration on a

$$x^{r+1} = k'_r t, \qquad k'_r = \frac{k_r}{r+1}, \tag{1'}$$

avec $r = 1$ pour la loi parabolique, 2 pour la loi cubique et 3 pour la loi quartique.

La vitesse de changement de $x$, due à l'évaporation de l'oxyde, est normalement constante dans des conditions déterminées et s'exprime par la formule

$$\frac{dx}{dt} = -k_s. \tag{2}$$

La vitesse totale de changement de $x$ sera alors

(3) $$\frac{dx}{dt} = \frac{k_r}{x^r} - k_s.$$

L'équation (3) peut être intégrée en posant $x_f^r = k_r/k_s$, où $x_f$ est l'épaisseur limite de la couche de l'oxyde après un temps très long, quand $dx/dt$ tend vers zéro. Avec cette substitution l'équation (3) devient

(3') $$\frac{dx}{dt} = k_s \frac{x_f^r - x^r}{x^r}.$$

L'équation (3') peut être intégrée, pour une valeur fixée de $r$, et donne la loi du changement de $x$ avec le temps sous le forme ([8]) :

(4) $$t = \frac{x_f}{k_s} f_r(n),$$

où $n = x/x_f$ et $f_r(n)$ est une fonction de $n$ qui a une expression différente pour chaque valeur de $r$ : les fonctions $f_r(n)$ pour $r = 1, 2, 3$ ont été données ailleurs ([8]).

Le changement du poids de l'échantillon $w'$, après le temps $t$, sera donné par la différence entre le poids d'oxygène $w_0$ présent dans la couche d'oxyde et le poids du métal perdu à cause de l'évaporation de l'oxyde $w_e$. Si la couche d'oxyde correspond à la composition générale $M_mO_n$, $w_e$ et $w_0$ sont donnés par

(5) $$w_e = abdk_s t \qquad \text{et} \qquad w_0 = bdx(t),$$

où $d$ est la densité de l'oxyde; $a = m\,M/n\,O$ et $b = n\,O/M_mO_n$. Le changement de poids $w'$ sera alors :

(5') $$w' = bdx - abdk_s t$$

et sa dérivée par rapport au temps :

(6) $$\frac{dw'}{dt} = bd\frac{dx}{dt} - abdk_s.$$

Quand $w'$ atteint sa valeur maximale $\bar{w}'$, sa dérivée par rapport au temps, est égale à zéro et l'équation (6) devient :

(7) $$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\bar{w}'} = ak_s.$$

Si $\bar{x}$ est la valeur de $x$ quand $w' = \bar{w}'$, on a d'après les équation (7) et (3') :

(8) $$\bar{x} = x_f b^{1/r} \qquad \text{où} \qquad \bar{n} = b^{1/r}$$

et la valeur de $\bar{n}$ dépend seulement du type d'oxyde qui forme la couche (par l'intermé-

diaire de $b$) et de la valeur de $r$. Pour $Cr_2O_3$, par exemple, on obtient les valeurs suivantes de $\bar{n}$ :

$$\bar{n} = 0{,}316 \quad \text{pour} \quad r = 1,$$
$$\bar{n} = 0{,}562 \quad \text{pour} \quad r = 2,$$
$$n = 0{,}681 \quad \text{pour} \quad r = 3.$$

Elles sont proches de celles données par Stringer ([8]) : il faut toutefois tenir compte que ces valeurs sont correctes seulement pour cet oxyde.

La valeur de $\bar{n}$ ainsi obtenue, introduite dans l'équation (7) convenable, fournit le temps $\bar{t}$ correspondant à $\bar{w}'$ sous la forme

$$\bar{t} = \frac{x_f}{k_s} f_r(\bar{n}). \tag{9}$$

Comme $\bar{n}$ est constant pour une ceitaine valeur de $r$, $f_r(\bar{n})$ est constant aussi, de sorte que

$$\bar{t} = \frac{x_f}{k_s} \mathrm{A}_r \qquad \text{où} \quad \mathrm{A}_r = f_r(\bar{n}). \tag{9'}$$

Les valeurs de $\bar{x}$ et $\bar{t}$ ainsi obtenues, introduites dans l'équation (5') donnent

$$\bar{w}' = x_f \left\{ d \left[ (b)^{(1+r)/r} - ab\,\mathrm{A}_r \right] \right\}. \tag{10}$$

Pour un oxyde connu et une valeur de $r$ donnée, l'expression entre crochets est constante ($\mathrm{B}_r$), et on a

$$\bar{w}' = x_f \mathrm{B}_r. \tag{11}$$

Les équation (9) et (11) donnent les relations

$$x_f = \frac{\bar{w}'}{\mathrm{B}_r} \qquad \text{et} \qquad k_s = \frac{x_f}{\bar{t}} \mathrm{A}_r = \frac{\bar{w}'}{\bar{t}} \frac{\mathrm{A}_r}{\mathrm{B}_r}, \tag{12}$$

qui permettent d'obtenir immédiatement à partir de $\bar{w}'$ et $\bar{t}$, les valeurs de $k_s$ et $x_f$ (ou bien $k_s$ et $k_r$).

Pour appliquer l'analyse exposée à une série de données expérimentales il faut connaître la valeur correcte de $r$ pour le processus d'oxydation étudié. Ceci peut être obtenu par la méthode proposée par Stringer ([8]) en utilisant l'expression du flux du métal diffusant dans l'oxyde $dw/dt$. En effet, on peut montrer que ce flux est en rapport avec $w_0$ : si $w$ est le poids du métal diffusé dans la couche d'oxyde au temps $t$, on a ([8]) :

$$w = aw_0 + w_e = aw' + (1+a)\,w_e, \tag{13}$$

d'où, par différentiation de $w$ par rapport à $t$ et en utilisant les équations (5) :

$$\frac{dw}{dt} = a\frac{dw_0}{dt} + \frac{dw_e}{dt} = abd\left(\frac{dx}{dt} + k_s\right). \tag{14}$$

A partir de l'équation (3), ayant

(15) $$x = w_0 \frac{1}{bd} \quad \text{et} \quad x_f^r = \frac{k_r}{k_s},$$

l'équation (14) prend la forme

(16) $$\frac{dw}{dt} = a(bd)^{r+1} k_r \frac{1}{w_0^r} = C \frac{1}{w_0^r}.$$

Par conséquent un diagramme $\log(dw/dt)$ en fonction de $\log w_0$ donne une droite de coefficient angulaire $-r$. Le flux du métal peut être obtenu à partir de la relation (8) :

(17) $$\frac{dw}{dt} = a \frac{dw'}{dt} + (1+a) \frac{dw_e}{dt},$$

où $dw'/dt$ est calculé directement à partir de la courbe expérimentale et $dw_e/dt$ par l'expression

(18) $$\frac{dw_e}{dt} = abdk_s.$$

Le changement de poids $w_0$ s'obtient par la relation

(19) $$w_0 = w' + w_e.$$

Pour calculer soit $w_0$ soit $dw/dt$, il faut donc connaître $k_s$. Une valeur approchée de $k_s$ peut être obtenue à partir de la pente de la courbe du poids mesurée après un temps assez long pour qu'elle devienne linéaire : de toute façon ce procédé est peu précis. Au contraire, la méthode développée dans cette Note permet d'obtenir très simplement $r$ sans calculer $w_0$ et $dw/dt$ et sans connaître la courbe d'oxydation pour des temps très longs. En effet, on obtient directement les constantes $x_f$ et $k_s$ pour chaque valeur de $r$ à partir du maximum de la courbe expérimentale, comme nous l'avons montré précédemment, et on peut tracer les courbes théoriques correspondantes : la valeur correcte de $r$ sera celle qui amène au meilleur accord avec les données expérimentales.

(*) Séance du 18 novembre 1974.

(1) E. S. Jones, J. F. Mosher, R. Sleiser et J. W. Spretnak, *Corrosion*, 14, 1958, p. 20.
(2) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, P. E. Blackburn, T. P. Copan et A. Merlin, WADC Tech. Rept. 59-575.
(3) W. C. Hagel, *Trans. ASM*, 56, 1963, p. 583.
(4) C. S. Tedmon, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 766.
(5) C. S. Giggins et F. S. Pettit, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 1071.
(6) H. H. Davis, H. C. Graham et I. A. Kvernes, *Oxid. Met.*, 3, 1971, p. 431.
(7) J. Stringer, B. A. Wilcox et R. I. Jaffee, *Oxid. Met.*, 5, 1972, p. 11.
(6) J. Stringer, *Oxid. Met.*, 5, 1972, p. 49.
(9) J. Stringer et I. G. Wright, *Oxid. Met.*, 5, 1972, p. 59.

*C. N. R.,*
*Centro Studi di Chimica e Chimica fisica applicata*
*alle Caratteristiche d'Impiego dei Materiali,*
*Genova, Italie.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Mise en évidence d'une forme protonée du chlorure de* Pd (*II*) *dihistamine*. Note (*) de Mlle **Michèle Cain** et Mme **Suzanne Valladas-Dubois**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette étude en solution a permis de mettre en évidence un nouveau complexe du Pd (II) et de l'histamine B qui est une forme protonée de $(PdB_2)Cl_2$ et qui apparaît transitoirement lors de l'acidification de ce dernier. Ce nouveau composé $[PdB(BH)Cl]Cl_2$ n'a pu être obtenu seul, mais il peut coexister avec $PdBCl_2$, en présence d'un excès d'histamine et paraît alors stabilisé dans un domaine délimité et par le pH et par le rapport des constituants.

Dans un précédent travail ([1]), nous avons étudié les complexes du Pd (II) et de l'histamine et avons observé, dans certaines conditions, un composé instable dont l'étude est l'objet de cette Note ([3]).

A. Mise en évidence de ce composé a partir de mélanges $PdCl_4{}^{2-}$, histamine en excès, a l'équilibre. — Les études spectrales en solution, à partir des constituants $H_2PdCl_4$, histamine, pour un rapport $r = |\text{hist}|/|PdCl_4{}^{-2}|$ fixe et égal à 1 ou 2 et toute une gamme de pH, nous avaient permis, d'après l'observation des points isobestiques, de mettre en évidence deux complexes qui ont été isolés, soit :

$PdBCl_2$ : complexe I;

$(PdB_2)Cl_2$ : complexe II.

D'autres essais systématiques ont été faits à pH constant, dans le tampon monochloracétique, $r$ variant de 5 à 100, pour une concentration $10^{-3}$ M en $H_2PdCl_4$ et un rapport $R = |Cl_t^-|/|PdCl_4^{2-}|$ constant et égal à 500. Les spectres obtenus, en retranchant l'absorption du coordinat en excès, passent alors par deux nouveaux points isobestiques 293-345 nm. Ces mesures, à $r$ variable, ont été faites pour différents pH de 1,8 à 2,5 et, pour chacun de ces pH, les mêmes points isobestiques sont observés (*fig.*).

Si, au lieu de $H_2PdCl_4$ comme constituant de départ, on utilise une solution du complexe $PdBCl_2$, les autres conditions restant les mêmes, les résultats observés à l'équilibre sont identiques. Donc, les points isobestiques, observés à pH constant et $r$ variable, s'interprètent par la coexistence de I et d'une nouvelle espèce III.

L'étude polarographique des mélanges précédents confirme cette coexistence : on observe à la fois un courant de diffusion à 0 V, imputable au complexe I réduit à un potentiel plus positif et une nouvelle vague, non cinétique $E_{1/2} = -0,2$ V/E. C. S., attribuée à III.

III est favorisé par une élévation de $r$ à pH constant et du pH à $r$ constant, mais la coexistence de I et III est délimitée par les conditions suivantes :

$$1,8 < \text{pH} \leqq 2,5, \qquad 5 < r < 50.$$

En dehors de ces domaines, on observe la disparition des points isobestiques et, en particulier, pour $r > 50$ et pH > 2,5 la déformation de la vague $E_{1/2} = -0,2$ V/E. C. S. caractéristique de III. Nous nous limiterons donc, dans cette étude, au domaine défini ci-dessus. Nous pouvons noter que III n'est jamais seul, qu'il existe toujours avec I et il n'a pas été possible d'en obtenir plus de 70 %, même dans les conditions les plus favorables.

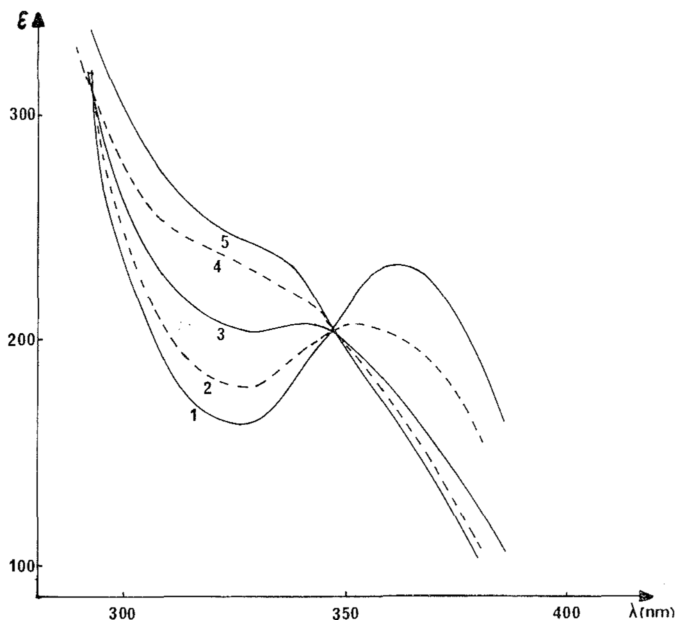
*Étude de la formation de III.* — La méthode du logarithme limite applicable aux complexes peu stables permet de l'étudier :

Soit la réaction supposée :



$$\mathrm{Pd\,BCl_2} + q\,\mathrm{BH_2^{2+}} \rightleftarrows \mathrm{III}.$$

Si on porte log | III | en fonction de log | $BH_2^{2+}$ | ou log | $r$ |, on doit obtenir, aux faibles valeurs de $BH_2^{2+}$, une droite dont la pente est égale à $q$. Pour chacun des trois pH envisagés, soit 1,8-2,20-2,5, on a considéré les spectres d'absorption précédents à $r$ variable.




Spectre d'absorption des mélanges : histamine en excès, | $PdCl_4^{-2}$ | $10^{-3}$M, pH = 2,5, KCl 0,5 M.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Courbe........... | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $r$................. | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 |

Appelons $\varepsilon_{\mathrm{I}}$ et $\varepsilon_{\mathrm{III}}$ les coefficients d'absorption de I et de III. Soit $d_{\mathrm{I+III}}$, la densité d'absorption mesurée dans un mélange de I et III, de concentration globale $C_t$ en Pd (II).

La différence entre l'absorption du mélange et celle du complexe I, s'il était seul en solution : $d_t = C_t . \varepsilon_{\mathrm{I}}$, s'écrit :

$$d_{\mathrm{I+III}} - d_{\mathrm{I}} = |\,\mathrm{I}\,| . \varepsilon_{\mathrm{I}} + |\,\mathrm{III}\,| . \varepsilon_{\mathrm{III}} - C_t . \varepsilon_{\mathrm{I}} = (\varepsilon_{\mathrm{III}} - \varepsilon_{\mathrm{I}}) . |\,\mathrm{III}\,|$$

elle est donc proportionnelle à | III |.

En portant à $\lambda = 325$ nm, qui correspond au minimum d'absorption de I, log | III | en fonction de log | $r$ |, on obtient une droite de pente 1 pour chacun des pH étudiés.

L'équation de formation de III est donc



$$\mathrm{Pd\,BCl_2 + BH_2^{2+} \rightleftarrows III.}$$

III correspond à deux histamine par palladium, c'est un composé nouveau, différent de II.

On a la possibilité de calculer son spectre d'absorption avec les données expérimentales précédentes. Comme la réduction de chaque espèce met en jeu $2\,e^-$, il suffit de faire le polarogramme de chacune des solutions pour calculer le pourcentage de I et III. On a vérifié la correspondance des différents spectres calculés qui présentent un palier à 325 nm.

Ce complexe III se retrouve transitoirement lors de l'acidification de II. Nous avons déjà signalé [1] que ce dernier, en solution dans KCl (1 M), présentait une vague polarographique unique $E_{1/2} = -0,58$ V/E. C. S. mais, dès qu'il est acidifié, on met en évidence une vague transitoire de même hauteur $E_{1/2} = -0,2$ V/E. C. S. qui décroît peu à peu, coexistant d'abord avec le courant de diffusion de I, puis disparaît totalement à son profit.

B. ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ACIDIFICATION DE II, FORMATION TRANSITOIRE DE III. — Durant cette acidification, on observe dans les polarogrammes les modifications déjà décrites, mais, de plus, une grande évolution spectrale. Le phénomène se décompose en deux étapes : la première, avant l'établissement des points isobestiques, avec une évolution rapide de l'absorption, la seconde pendant l'existence de deux points isobestiques où il y a apparition d'un large épaulement à 325 nm qui disparaîtra progressivement pour être remplacé par un second maximum imputable à la formation du complexe I. La position des points isobestiques est sensiblement indépendante du pH de et R et reste voisine de celle observée à l'équilibre à partir des mélanges $PdCl_4^{2-}$, $BH_2^{2+}$ en excès. On peut donc interpréter les spectres correspondants par la coexistence de I et III. Cette étude cinétique a été faite dans le domaine $0,8 < pH < 2$. En effet la concentration de II, égale à $10^{-3}$ M, doit rester faible par rapport à celle des autres réactifs. De plus, la solution ne peut pas être trop acide, sinon la transformation de I en $PdCl_4^{2-}$ ne serait plus négligeable pendant la durée des mesures.

Nous avons suivi, en fonction du temps $t$, la formation de I, en mesurant, à 370 nm, longueur d'onde d'un de ses maximums, l'absorption $d_t$. Soit $d_\infty$ l'absorption de I résultant de la transformation complète de II.

Si on porte $-\,\mathrm{Log}\,|\,d_\infty - d_t\,|$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente $k$. La transformation se fait donc par une cinétique du pseudo-premier ordre

$$-\frac{d}{dt}\,|\,\mathrm{II}\,| = k_{\mathrm{obs}}\,|\,\mathrm{II}\,|.$$

Les valeurs de $k_{\mathrm{obs}}$ augmentent avec R et faiblement avec $|\,H^+\,|$. Nous interprétons la transformation de II — soit $(PdB_2)\,Cl_2$ en I — soit $PdBCl_2$, en envisageant les mécanismes de substitution déjà admis pour les complexes chélatés de Pd (II) [2]. Dans une étape intermédiaire, une des deux molécules d'histamine B coordinées se comporte comme un ligande monodentale en se protonant; le proton se fixant sur la fonction amine primaire de la chaîne latérale de l'histamine. Le complexe transitoire formé s'écrit $|\,\mathrm{PdB\,(BH)\,Cl}\,|^{2+}$.

Comme les spectres ont été interprétés par la coexistence de I et III tant que subsistent les points isobestiques, et que de plus III correspond à deux histamine par palladium, il est plausible d'écrire ce dernier sous la forme protonée $|PdB(BH)Cl|Cl_2$.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) S. Valladas-Dubois et M. Cain, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1003.

(2) J. S. Coe, J. R. Lyons et M. D. Hussain, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, p. 90.

(3) Toutes les mesures sont faites dans un grand excès de KCl ou NaCl afin d'éviter la formation en quantité appréciable de complexe aquo.

*Laboratoire de Chimie IV,*
*Université de Paris VI,*
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

STÉRÉOCHIMIE. — *Code DARC. Concept d'Orion : Analyse vectorielle et orientation d'un stéréofoyer.* Note (*) de M. **Jacques-Émile Dubois** et Mme **Marie-Jeanne Cojan-Alliot**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le système dual « stéréofoyer $FO_{ST}$-stéréoenvironnement $\mathscr{E}_{ST}$ », le concept de stéréoenvironnement $\mathscr{E}_{ST}$ est proposé comme extension de l'environnement orienté.

Le concept d'Orion O est défini comme un ensemble de vecteurs linéairement indépendants construits sur $\mathscr{E}_{ST}$. Les déterminants de passage $D(O_R, O_S)$ d'un orion de référence $(O_R)$ aux orions spécifiques $(O_S)$ d'un stéréoisomère spécifient sa stéréochimie.

La disparité des règles de nomenclature en matière de stéréochimie ne facilite pas les traitements automatiques sur ordinateur et la représentation spatiale des formules sur console graphique.

Certaines adaptations des théories de la représentation de la stéréochimie et de sa spécification, linéaire de préférence, sont nécessaires et souhaitées ([1]). Nous avons proposé certains aménagements pour améliorer la cohérence des procédures de description. En particulier nous avons défini un Descripteur de STéréoisomérie (DST) tel que la fonction d'ordonnance des atomes (indiçage) soit la même que celle utilisée pour le nom topologique de l'entité ([2]). Les deux descriptions qui se complètent sont homogènes. Par ailleurs, à l'aide du *concept d'Environnement Orienté*, nous avons unifié les traitements de la chiralité et prochiralité centrale, et de l'homo- et hétérochiralité ([3]). A cette occasion les relations entre les ensembles de points ordonnés de l'environnement orienté et les sites d'observation potentiels de ces ensembles ont été évalués.

Ces apports successifs visent à formaliser la théorie de la représentation. Dans cette Note nous nous proposons de généraliser l'environnement orienté en stéréoenvironnement $\mathscr{E}_{ST}$. On retient les mêmes principes d'orientation absolu d'un stéréoisomère : même *règle d'ordonnance* pour indicer les mêmes atomes non liés de $\mathscr{E}_{ST}$. Par contre nous proposons de remplacer la *règle d'observation* usuelle de $(n-1)$ points à partir du $n$-ième par *une analyse vectorielle des n points*.

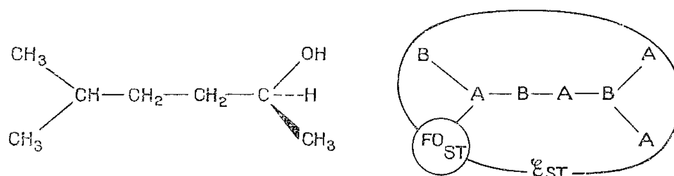
Concept de stéréoenvironnement. — Pour tout site d'une entité considéré comme un foyer FO le reste de la structure constitue l'environnement $\mathscr{E}$ dont les sites sont indicés et définissent une base de points ordonnés BPO.

Pour qu'un environnement $\mathscr{E}$ soit un stéréoenvironnement $\mathscr{E}_{ST}$, il faut et il suffit que l'échange de deux substituants géminés conduisent à un environnement $\mathscr{E}_{ST}$ distinct c'est-à-dire tel qu'on ne puisse l'amener en coïncidence avec l'environnement initial, en utilisant les déplacements de cet espace.

Pour toute analyse, $\mathscr{E}_{ST}$ est muni d'une base de points ordonnés. Il est défini dans les espaces 1 D, 2 D et 3 D.

Cette opération est simplifiée dans les représentations où les sites géminés sont hiérarchisés par des règles d'ordonnance qui organisent l'environnement $\mathscr{E}_{ST}$ du stéréofoyer $FO_{ST}$, concept dual de celui de $\mathscr{E}_{ST}$. Dans les cas simples de stéréochimie la détermination et l'influence d'un stéréoenvironnement est limité à une profondeur faible (quatre ou cinq atomes) qui peut être exprimée en modules d'ELCO ([4]). Ainsi pour la chiralité centrale et l'isomérie géométrique *cis-trans*, $\mathscr{E}_{ST}$ est défini par un échange d'atomes A alors que pour la prochiralité on échange des groupes définis par les atomes B à partir du $FO_{ST}$. Parfois

dans la pratique on a besoin d'envisager des $\mathscr{E}_{ST}$ plus profonds. Ainsi les déplacements chimiques $^{13}C$ des carbones méthyles géminés sont distingués puisqu'ils sont en position prochirale et que leurs $\mathscr{E}_{ST}$ sont diastéréoisomères.




Analyse vectorielle et orientation. — Pour orienter un objet on peut définir une base vectorielle de référence et associer à cet objet une base vectorielle spécifique. L'analyse de la matrice de passage d'une base à l'autre fixe l'orientation de l'objet ([5]).

Il s'agit de construire à la fois la *base de vecteurs de référence* et la *base de vecteurs spécifiques*. Cette double démarche est formalisée à l'aide du concept d'Orion.

Concept d'orion. — Dans un espace de dimensions données, on appelle *Orion* un ensemble de $r$ vecteurs linéairement indépendants construits sur un stéréoenvironnement $\mathscr{E}_{ST}$.

Lors des applications, le nombre d'orions associés à un stéréofoyer et le nombre $r$ des vecteurs de chaque orion dépendent des caractéristiques de $FO_{ST}$, en particulier du nombre de ses stéréocentres et de leurs degrés ([6]).

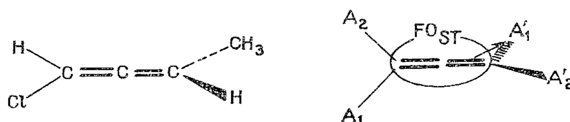
Automate d'orientation $\tau_0$. — Il compare l'orientation d'un *orion de référence* construit canoniquement sur la forme chimique à un *orion spécifique de l'objet*. Pour cela il utilise trois procédures successives :

1° Sélection de l'ensemble minimal des orions nécessaires pour assigner sans ambiguïté $FO_{ST}$.

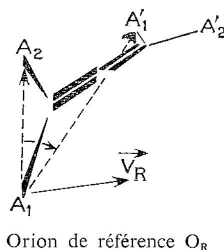
2° Comparaison de l'orientation de chaque orion spécifique $O_S$ ainsi défini à celle d'un orion de référence $O_R$ dont l'orientation est choisie conventionnellement positive. Analytiquement cela se traduit par la détermination du signe du déterminant $D(O_R, O_S)$ de la matrice de passage de $O_R$ à $O_S$.

3° Établissement d'un descripteur de stéréoisomérie qui rassemble la signature de chaque orion accompagné du label d'ordre total précisant la localisation des stéréocentres concernés.

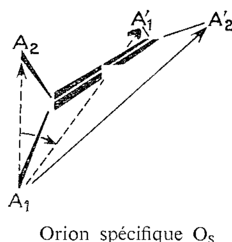
Exemple. — *Chiralité des allènes.* — A titre d'exemple, nous présentons la spécification d'un cas de chiralité (3 D) axiale, celui des allènes. Dans cet exemple, le stéréofoyer $\left(\rangle C=C=C\langle\right)$ comprend deux stéréocentres. L'automate de génération DARC permet d'associer un label d'ordre total à l'ensemble des sites du stéréoenvironnement ([7]).



1° *Sélection des orions.* — L'entité à orienter étant définie par les sites $A_1$, $A_2$, $A'_1$, $A'_2$, l'orion de référence $O_R$ est constitué par les trois vecteurs $\overrightarrow{A_1, A_2}$, $\overrightarrow{A_1\ A'_1}$, $\overrightarrow{V_R}$ avec $\overrightarrow{V_R} = \overrightarrow{A_1\ A_2} \wedge \overrightarrow{A_1\ A'_1}$. L'orientation de cet orion est choisie canoniquement positive. L'orion spécifique de la forme $O_S$ est constituée de deux vecteurs communs avec $O_R$ : $\overrightarrow{A_1\ A_2}$ et $\overrightarrow{A_1\ A'_1}$ et le vecteur $\overrightarrow{A_1\ A'_2}$.



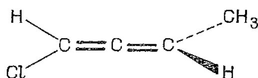
Orion de référence $O_R$

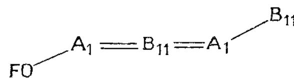


Orion spécifique $O_S$

2° *Comparaison des deux orions.* — On explicite le déterminant D $(O_R, O_S)$ qui ici, se réduit au produit scalaire $\overrightarrow{V_R}.\overrightarrow{A_1\ A'_2}$. Ce produit scalaire est positif, l'orion spécifique est orienté positivement et est noté H.

3° *Spécification de la configuration.* — Spécifier une configuration consiste à signer le stéréofoyer. Une seule indication suffisant, cette signature est attribuée à un site privilégié du stéréofoyer, ce qui est possible dans un code topologique où chaque site est identifié. Ainsi, le code DARC de l'exemple choisi s'exprime :




Graphe indicé

DEL : (1000/0/17*)(1100/2:11/H:1*)1(1100/2:1)11.

Le système dual « $FO_{ST}$-$\mathscr{E}_{ST}$ » et le traitement D $(O_R, O_S)$ constitue un ensemble de moyens puissants pour l'étude comparative des différents cas de stéréoisomérie.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(¹) (*a*) *Bull. Soc. chim. Fr.*, octobre 1970; (*b*) *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2849.
(²) J. E. Dubois, M. J. Alliot et H. Viellard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1412.
(³) J. E. Dubois, M. J. Alliot et A. Panaye, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 224.
(⁴) (*a*) Elco, *Environnement limité concentrique ordonné*; (*b*) J. E. Dubois, T. Couesnon, D. Laurent, C. Azema et J. C. Saillard, *Automatisme*, 1974, p. 227.
(⁵) R. Godement, *Cours d'algèbre*, Hermann, Paris, 4ᵉ tirage, 1973, p. 309.
(⁶) J. E. Dubois, M. J. Cojan-Alliot et A. Panaye *Comptes rendus*, 280, série C, 1975 (à paraître).
(⁷) J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 913, *ibid.*, 1971, p. 839.

*Laboratoire de Chimie Organique physique,*
*de l'Université de Paris VII*
*associé au C. N. R. S.,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la non-stœchiométrie de l'oxyde* $Pb_3O_4$. Note (*) de MM. **Pierre Garnier**, **Gilbert Calvarin** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Des échantillons d'oxyde $Pb_3O_4$ de préparations différentes ont été différenciés par diffraction des rayons X et dosage. Une hypothèse relative à la non-stœchiométrie des échantillons est émise.

Plusieurs études par diffraction des rayons X [(1), (2)] et des neutrons [(3), (4)] sur des échantillons polycristallins ont permis de déterminer la structure de l'oxyde $Pb_3O_4$ à 295 K. Il subsiste cependant une incertitude à propos de cette structure; en effet des auteurs [(1), (2), (5)] ont signalé l'existence de pics élargis sur les diagrammes de diffraction des rayons X de certains échantillons.

Byström (2) explique ce phénomène par l'existence possible d'une surstructure; Katz (5) a émis l'hypothèse suivante : les échantillons présentant des pics élargis sont orthorhombiques pseudoquadratiques et sont caractérisés par une légère non-stœchiométrie.

Nous avons entrepris une étude appronfondie pour trouver l'origine de cette anomalie structurale. Cette Note présente les premiers résultats obtenus.

Préparation et caractérisation des divers échantillons. — Nous avons préparé l'oxyde $Pb_3O_4$ selon les deux procédés suivants : 1° Les échantillons A (*cf.* tableau) ont été obtenus par décomposition dans l'air, à la pression atmosphérique pendant trois jours, du bioxyde $PbO_2$ β R. P. Prolabo. Plusieurs échantillons ont été préparés entre 715 et 835 K. Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces échantillons sont indexables à partir de la maille quadratique de $Pb_3O_4$ mais les pics $(h\,k\,l)$ avec $h \neq k$ sont très élargis par rapport aux pics $(h\,h\,l)$, [cf. *fig.*, où nous avons représenté une partie des diagrammes des échantillons obtenus aux températures extrêmes : $A_1$ (715 K) et $A_2$ (835 K)]. Cet élargissement, proportionnel à $(h^2 - k^2)/\sin 2\theta$, est caractéristique d'une déformation orthorhombique pseudoquadratique; il s'atténue quand la température de préparation varie de 715 à 835 K (cf. *fig.*), cependant les divers essais effectués (3 à 10 jours à la température de décomposition) montrent qu'on ne peut pas obtenir par ce procédé des échantillons ne donnant que des pics fins.

TABLEAU

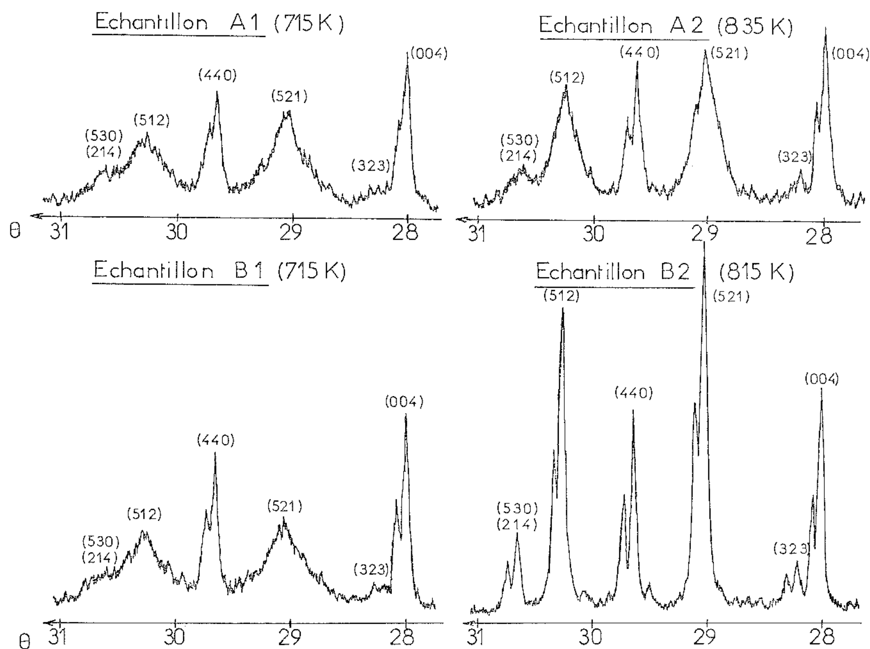
*Conditions de préparation et caractéristiques des échantillons de* $Pb_3O_4$

| | Échantillons $Pb_3O_4$ | | | Caractéristiques | |
|---|---|---|---|---|---|
| Réf. | Matériau initial | Température (K) | Durée (jours) | Couleur | $x$(PbO$x$) (écart-type) |
| $A_1$...... | $PbO_2$ β R. P. Prolabo | 715 | 3 | rouge | 1,3320 (4) |
| $A_2$...... | $PbO_2$ β R. P. Prolabo | 835 | 3 | rouge | – |
| $B_1$....... | PbO β Prolabo | 715 | 3 | rouge orangé | 1,3275 (10) |
| $B_2$....... | PbO β Prolabo | 815 | 3 | rouge orangé | 1,3310 (4) |

2° Les échantillons B ont été obtenus par oxydation dans l'air à la pression atmosphérique, pendant trois jours, du monoxyde PbO β « Prolabo ». Plusieurs échantillons ont été préparés entre 715 et 815 K.

Le diagramme de diffraction de l'échantillon $B_1$ (715 K), représenté sur la figure, présente des pics $(h\,k\,l)$, avec $h \neq k$, très élargis; celui de l'échantillon $B_2$ (815 K) a tous ses pics de diffraction étroits (cf. *fig.*). Lorsque la température d'oxydation croît de 715 à 815 K la largeur des pics diminue de façon continue.

Nous avons d'autre part fait la constatation suivante : les échantillons obtenus par décomposition du bioxyde β sont rouges alors que ceux obtenus par oxydation du monoxyde β sont rouge orangé.




Pics de diffraction des échantillons $A_1$, $A_2$, $B_1$ et $B_2$ (anticathode de cuivre : $K_{\alpha_1}$ et $K_{\alpha_2}$).

Ces différentes observations (modes de préparations, profils des pics de diffraction, couleurs) nous permettent de formuler les hypothèses suivantes :

*a.* Lors de la décomposition du bioxyde, certains atomes resteraient en position d'interstitiels. Ces atomes provoqueraient d'une part une déformation du réseau de type orthorhombique se traduisant par un élargissement symétrique des pics de diffraction $(h\,k\,l)$, d'autre part le passage d'ions $Pb^{2+}$ à l'état d'ions $Pb^{4+}$. Or une augmentation de la concentration en ions $Pb^{4+}$ provoque un déplacement de la limite d'absorption dans le visible, vers les grandes longueurs d'onde ([6]). C'est ce qui est observé : les échantillons A ont en effet une couleur plus foncée.

*b.* Le diagramme de l'échantillon $B_2$ (oxydation de PbO à 815 K) est caractéristique d'un échantillon très bien cristallisé donc probablement stœchiométrique. Aux températures inférieures à 815 K, l'oxydation doit être incomplète (elle est d'ailleurs quasiment inexistante au-dessous de 675 K). La présence de lacunes engendrerait une déformation orthorhombique se traduisant par l'élargissement des pics de diffraction.

Pour appuyer ces hypothèses, nous avons dosé, par la méthode décrite par Blanchard (7), les trois échantillons les plus remarquables ($A_1$, $B_1$ et $B_2$). Les dosages ont été effectués simultanément sur ces trois échantillons, dans des conditions identiques. Les résultats, réunis dans le tableau, sont la moyenne d'une vingtaine de mesures sur chaque échantillon. Les valeurs obtenues sur $x$ ($PbO_x$) pour les trois échantillons sont très proches. Cependant les écarts-types sont suffisamment petits pour conclure à l'existence d'échantillons de stœchiométries différentes.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES. — La méthode de dosage utilisée conduisant à des résultats par défaut, l'échantillon $B_2$, bien cristallisé (cf. *fig.*) est probablement stœchiométrique. Le défaut de dosage étant identique pour tous les échantillons, $A_1$ et $B_1$ correspondent donc respectivement à un léger excès et à un défaut d'oxygène par rapport à la formule $Pb_3O_4$.

Pour $A_1$ les atomes interstitiels sont donc des atomes d'oxygène probablement retenus dans la « trappe » tétraédrique formée par quatre atomes $Pb^{II}$ [distance du centre de la trappe au noyau $Pb^{II}$ : 2,50 Å (4), distance $Pb^{II}$-O dans les oxydes de plomb : 2,20 à 2,70 Å].

Pour $B_I$ il s'agit probablement de lacunes d'oxygène dues à une oxydation incomplète.

Une étude analytique et thermodynamique plus complète ainsi qu'une analyse des profils des pics de diffraction sont en cours de réalisation pour préciser ces résultats.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) A. BYSTRÖM et A. WESTGREN, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, 16 B, n° 14, 1943.
(2) A. BYSTRÖM, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, 20 A, n° 11, 1945.
(3) M. K. FAYEK et J. LECIEJEWICZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336, 1965, p. 104.
(4) J. R. GAVARRI et D. WEIGEL, *J. Solid Stat. Chem.*, Manuscrit remis en janvier 1974.
(5) T. KATZ, *Ann. Chem.*, 12, n° 5, 1950, p. 5-65.
(6) K. L. KEESTER et W. B. WHIIE, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 757-764.
(7) BLANCHARD, *Communication personnelle et Thèse*, Lyon, 1970.

*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 456,
*Laboratoire de Chimie-Physique du Solide,*
*Université de Paris-Nord et École Centrale,*
*Grande Voie des Vignes,*
92290 *Châtenay Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE ET CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les phosphures ternaires de lithium* $Li_2LnP_2$ (Ln = Ce *ou* Pr). Note (*) de MM. **Abdallah El Maslout, Jean-Pierre Motte, Alain Courtois** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action de $Li_3P$ sur LnP en présence de vapeur de phosphore à 900°C conduit à la formation de composés $Li_2LnP_2$ (Ln = Ce ou Pr). Les diagrammes de rayons X s'indexent par isotypie avec $Li_2CeN_2$ ou $Li_2ZrN_2$ dans le système hexagonal avec la structure type anti-$Ce_2O_2S$.

Le phosphure de lithium $Li_3P$ se combine avec certains phosphures des éléments des colonnes IV A et IV B pour donner des combinaisons ternaires de formule $Li_5M^{IV}P_3$ (M = Si, Ge, Ti, Sn) toutes isotypes, et cristallisant avec la structure anti-fluorine [(1), (2)].

Nous avons donc cherché à préparer les composés ternaires où entre un élément des terres rares susceptible de prendre la valence IV : Ce, Pr et Tb. Pour cela, des mélanges $Li_3P+LnP$ sont placés dans un creuset d'alumine enfermé dans une ampoule de silice maintenue dans un gradient de température 600-900°C. Au point froid de l'ampoule se trouve du phosphore rouge qui, par sa vapeur, agit sur le mélange des phosphures placé au point chaud.

Les composés formés se sont révélés différents du type $Li_5MP_3$ : ils correspondent à la formule $Li_2LnP_2$ (Ln = Ce ou Pr; Tb n'a pas donné d'équivalent). Ils sont noirs, hygroscopiques; leurs clichés de diffraction s'indexent dans le système hexagonal avec les paramètres suivants :

| | *a* (Å) | *c* (Å) | *c*/*a* |
|---|---|---|---|
| $Li_2CeP_2$....... | 4,189 | 6,834 | 1,631 |
| $Li_2PrP_2$....... | 4,190 | 6,835 | 1,631 |

La densité mesurée : 3,41, implique une masse formulaire par maille pour une densité calculée de 3,45.

Le diagramme de poudre (tableau I) ne montre aucune extinction systématique. Mais l'analogie de ces diagrammes avec ceux des nitrures connus de même formule globale $Li_2CeN_2$ (3) et $Li_2ZrN_2$ (4), nous a amenés à envisager l'identité des deux structures.

TABLEAU I

| *h k l* | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | *h k l* | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 0 1........... | 6,84 | 6,83 | 1 1 1........... | 2,002 | 2,002 |
| 1 0 0........... | 3,630 | 3,628 | 1 0 3........... | 1,928 | 1,929 |
| 1 0 1........... | 3,205 | 3,204 | 2 0 1........... | 1,753 | 1,753 |
| 1 0 2........... | 2,486 | 2,487 | 2 0 2........... | 1,602 | 1,602 |
| 0 0 3........... | 2,276 | 2,277 | 1 1 3........... | 1,539 | 1,540 |
| 1 1 0........... | 2,095 | 2,095 | | | |

$Li_2CeP_2$ et $Li_2PrP_2$ possèderaient ainsi une structure du type anti-$Ce_2O_2S$ ([5]).

Les atomes de lithium, cérium et phosphore se placent dans les positions respectivement occupées par l'oxygène, le soufre et le cérium dans $Ce_2O_2S$, c'est-à-dire dans les positions suivantes du groupe spatial $P\bar{3}m1$ :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ce ou Pr en 1 *a*.... | 0 | 0 | 0 |
| Li en 2 *d*.... | 1/3 | 2/3 | $z$ ($z \sim 2/3$) |
| P en 2 *d*.... | 1/3 | 2/3 | $z$ ($z \sim 1/4$) |

Dans le cas de $Li_2CeP_2$, nous avons déterminé les coordonnées finales du phosphore et du cérium. Les positions affinées du lithium ne peuvent être déterminées avec précision par diffraction des rayons X en raison de son faible pouvoir diffusant à côté du phosphore et du cérium. Nous l'avons placé dans les sites tétraédriques, sur l'axe ternaire, de telle sorte qu'il soit au centre du tétraèdre de phosphore qui l'entoure. Ces coordonnées affinées sont les suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ce............ | 0 | 0 | 0 |
| Li............ | 1/3 | 2/3 | 0,682 |
| P............. | 1/3 | 2/3 | 0,273 |

L'accord final est assez peu satisfaisant (R = 0,15; tableau II) car il est difficile de s'affranchir totalement du phénomène d'absorption, particulièrement notable aux petits angles. Aussi n'avons-nous pas affiné la structure de $Li_2PrP_2$.

TABLEAU II

| *h k l* | $I_{obs}$ | $I_{calc}$ |
|---|---|---|
| 0 0 1 | 62 | 77 |
| 1 0 0 | 38 | 35 |
| 0 0 2 | 5 | 5 |
| 1 0 1, 1 0 $\bar{1}$ | 100 | 116 |
| 1 0 2, 1 0 $\bar{2}$ | 77 | 75 |
| 0 0 3 | 8 | 10 |
| 1 1 0 | 42 | 32 |
| 1 1 1 | 30 | 20 |
| 1 0 3, 1 0 $\bar{3}$ | 21 | 19 |
| 2 0 0, 1 1 2 | 12 | 10 |
| 2 0 1, 2 0 $\bar{1}$ | 22 | 18 |
| 0 0 4 | 4 | 4 |
| 2 0 2, 2 0 $\bar{2}$ | 21 | 17 |
| 1 0 4, 1 0 $\bar{4}$ | 19 | 23 |
| 1 1 3, 2 0 3, 2 0 $\bar{3}$ | 7 | 6 |
| 0 0 5, 2 1 0, 2 1 1, 2 1 $\bar{1}$ | 14 | 17 |
| 1 1 4 | 11 | 10 |
| 1 0 5, 1 0 $\bar{5}$, 2 1 2, 2 1 $\bar{2}$ | 26 | 20 |
| 2 0 4, 2 0 $\bar{4}$ | 3 | 3 |
| 3 0 0, 3 0 1, 3 0 $\bar{1}$, 2 1 3, 2 1 $\bar{3}$ | 9 | 12 |

Dans la structure de $Li_2CeP_2$, le cérium se trouve au centre d'un octaèdre déformé de phosphore avec des distances Ce-P de 3,05 Å, comparables à celles observées dans CeP où il a la même coordinence (Ce-P : 2,96 Å).

Le lithium est entouré d'un tétraèdre, également déformé, de phosphore, avec les distances les plus courtes Li-P de 2,44 Å, très proches de celles observées dans $Li_3P$ (Li-P : 2,45 Å).

L'ensemble de ces distances est compatible avec l'hypothèse ionique, et les rapports des rayons ioniques avec les coordinences observées.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) R. Juza, K. Langer et K. von Benda, *Angew. Chem.*, 10, 1968, p. 373.
(2) A. El Maslout, J. P. Motte et C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.*, 7, 1973, p. 250.
(3) D. Halot et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 465.
(4) A. P. Palisaar et R. Juza, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 384, 1971, p. 1.
(5) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 231.

A. E. M., J.-P. M. et C. G. :
*Laboratoire de Chimie du Solide associé au C. N. R. S. n° 158,*
*Service de Chimie minérale A,*
*Université de Nancy I,*
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

A. C. :
*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,*
*Équipe associée au C. N. R. S.* n° 162,
*Université de Nancy I,*
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Diffusion en volume et intergranulaire de l'étain dans un acier inoxydable* 18-10 *bas carbone: étude du mécanisme de ferritisation à température élevée.* Note (*) de MM. **Daniel Marchive**, Mme **Denyse Duc**, MM. **Daniel Treheux** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont mesuré par les radiotraceurs les coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain dans un acier inoxydable austénitique, le fer $\gamma$ et le nickel, en volume et aux joints des grains.

La comparaison des valeurs relatives des coefficients de diffusion $(D_j \delta/D_v)_{Sn}$, $(D_j \delta_v/D)_{Ni}$, $(D_j \delta/D_v)_{Fe}$ permet d'expliquer l'évolution avec la température du mécanisme de ferritisation superficielle d'une solution solide austénitique fer-chrome-nickel par l'étain liquide, en particulier lorsque la pénétration du liquide devient intergranulaire au-dessus de 1 050°C.

Nous avons mis récemment en évidence [(1), (2)] les rôles respectifs de l'étain, du nickel et du fer dans la ferritisation d'un inoxydable 18-10 par l'étain liquide. Seul le chrome, pratiquement insoluble dans l'étain, migre relativement peu et ne participe donc pas directement au mécanisme de ferritisation.

En particulier, nous avons remarqué le passage à 1 050°C d'un mécanisme par diffusion en volume à un mécanisme par pénétration de l'étain aux joints de l'austénite.

Pour expliquer ce changement de mécanisme, nous avons mesuré sur l'acier 18-10 les coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain, que nous comparerons à ceux du nickel et du fer précédemment déterminés (3).

A titre de référence, nous avons également mesuré les coefficients de diffusion de l'étain dans le fer $\gamma$ et dans le nickel (tableau I).

TABLEAU I

*Analyses des matériaux*

| Matériaux | C (%) | Mn (%) | Ni (%) | Cr (%) | Co (%) | Si (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Acier inoxydable 18-10.... | 0,027 | 1 | 9,5 | 18,5 | – | 0,62 |
| Fer...................... | 0,006 | 0,205 | 0,074 | – | – | 0,012 |
| Nickel.................... | 0,043 | 0,25 | – | – | 0,25 | – |

Expérimentalement, nous avons utilisé la méthode classique du dépôt mince par électrolyse d'une solution de sulfate stanneux marqué par $^{113}Sn$. L'exploitation des courbes concentration-pénétration est obtenue par la méthode de Gruzin classique (4). Pour les joints de grains, les coefficients de diffusion sont mesurés en appliquant la théorie de Whipple (5) et les solutions numériques de Wood, Austin, Milford [(6), (7)]. Nous donnerons également les résultats obtenus par la méthode de Fisher [(7), (8)].

I. ÉTUDE DE LA DIFFUSION EN VOLUME : DIFFUSION DE L'ÉTAIN DANS L'ACIER AUSTÉNITIQUE 18-10. — Les échantillons sont préalablement traités 24 h à 1 200°C pour obtenir un grossissement du grain (500 µm) et diminuer ainsi l'importance de la diffusion aux joints. Les temps de diffusion sont compris entre 16 h et 3 jours.

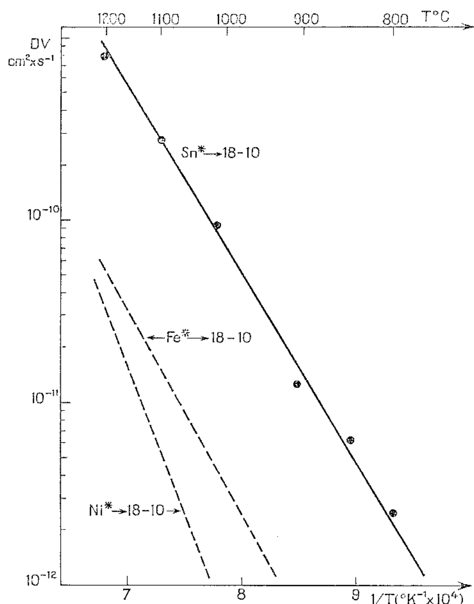



Fig. 1

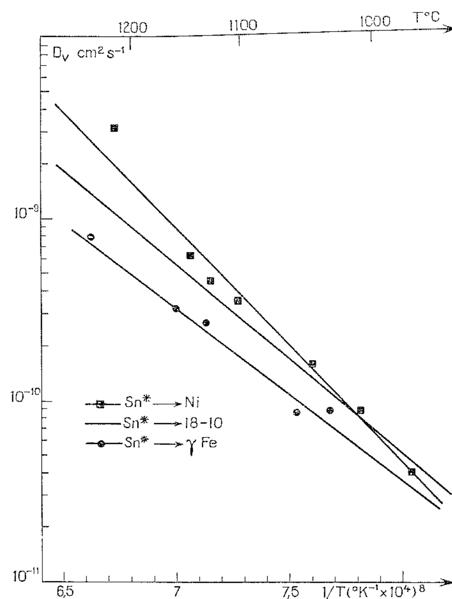



Fig. 2

Fig. 1. — Diffusion en volume (à dilution infinie) du fer, du nickel et de l'étain dans un acier inoxydable 18-10 bas carbone.

Fig. 2. — Diffusion en volume (à dilution infinie) de l'étain dans le fer γ, le nickel et l'acier inoxydable 18-10 bas carbone.

Les résultats sont résumés dans le tableau II et sur la figure 1 où nous avons également reporté ceux relatifs à la diffusion du fer et du nickel obtenus par ailleurs [3]. Ils nous permettront d'expliquer plus loin le mécanisme de ferritisation.

TABLEAU II

*Diffusion en volume dans un acier inoxydable* 18-10

| Traceur | $D_0 v$ ($cm^2.s^{-1}$) | Q (kcal/atg) |
|---|---|---|
| $^{113}Sn$............ | $10^{-4}$ | 47,5 |
| $^{59}Fe$............. | $2,5.10^{-3}$ | 52 |
| $^{63}Ni$............. | 1,4 | 72 |

Les coefficients d'hétérodiffusion de l'étain ont été ensuite déterminés pour deux des éléments de base de notre alliage — le fer et le nickel — de façon à comparer les résultats précédents à ceux obtenus sur des métaux purs. Les temps de diffusion sont compris entre 7 et 10 jours pour le fer, 3 et 7 jours pour le nickel.

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III et sur la figure 2.

On constate, pour l'hétérodiffusion de l'étain dans l'austénite 18-10, une énergie d'activation intermédiaire entre celle obtenue dans le fer et dans le nickel, tout en restant plus proche d'une cinétique voisine de celle trouvée pour le fer γ.

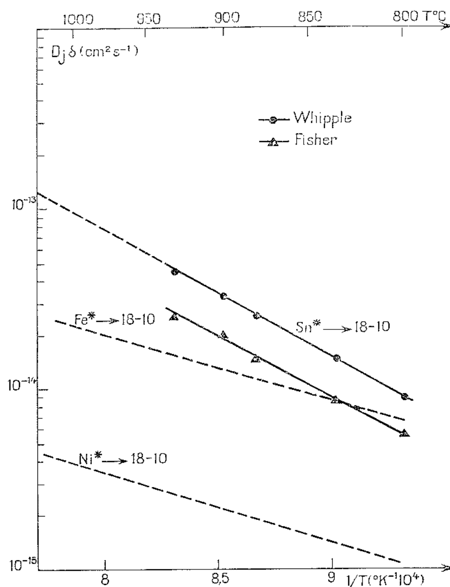



Fig. 3

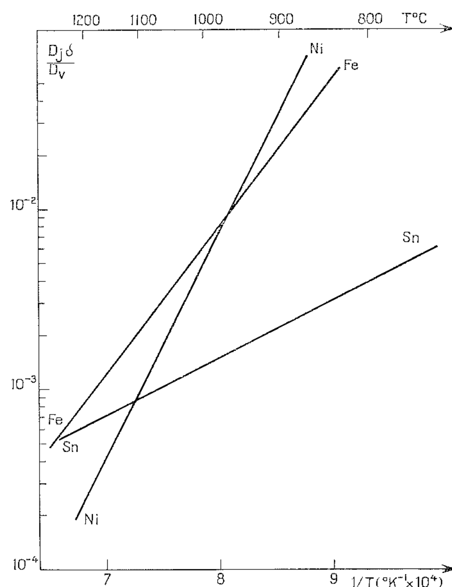



Fig. 4

Fig. 3. — Diffusion aux joints des grains du fer, du nickel et de l'étain dans un acier inoxydable 18-10 bas carbone.

Fig. 4. — Variation des rapports $(D_j \, \delta / D_v)_{Sn}$, $(D_j \, \delta / D_v)_{Ni}$, $(D_j \, \delta / D_v)_{Fe}$ en fonction de la température.

II. Étude de la diffusion aux joints de grains. — Les échantillons ont subi un traitement thermique préliminaire de 1 h à 1 050°C permettant de conserver une taille de grains homogène assez petite (150-200 μ). Nous avons effectué les mesures à $\sqrt{D_v \, t}$ constant ($\simeq 3.10^{-4}$ cm) ce qui nous a conduits à prendre des temps de diffusion compris entre 1 h 40 et 9 h.

Tableau III

| Hétérodiffusion de $^{113}Sn$ dans | $D_0 v$ $(cm^2.s^{-1})$ | Q (kcal/atg) |
|---|---|---|
| Fer γ................ | $9.10^{-4}$ | 42 |
| Ni.................... | 69 | 70 |
| 18-10................ | $10^{-4}$ | 47,5 |

Le tableau IV et la figure 3 regroupent ces résultats ainsi que ceux relatifs au fer et au nickel dans le même acier 18-10 (3).

Tableau IV

*Diffusion aux joints dans un acier austénitique* 18-10

| Traceur | $D_{0j} \, \delta$ | $Q_j$ (kcal/atg) |
|---|---|---|
| $^{113}Sn$............ | $3,5.10^{-8}$ | 32,5 |
| $^{59}Fe$............. | $1,6.10^{-11}$ | 17 |
| $^{63}Ni$............. | $2,95.10^{-12}$ | 17 |

On constate, pour la diffusion intergranulaire de l'étain, une énergie d'activation nettement plus élevée que celles obtenues pour Fe et Ni.

III. Application au mécanisme de ferritisation de l'acier 18-10 par l'étain liquide. — Le passage d'un mécanisme de diffusion en volume à un processus de pénétration intergranulaire de l'étain liquide dans l'acier quand la température croît peut être rattaché aux résultats précédents :

— On note tout d'abord, dans l'intervalle de température considéré (800-1 200°C), que les coefficients de diffusion de l'étain sont toujours supérieurs à ceux du nickel et du fer.

— Si l'on considère maintenant l'importance relative des coefficients de diffusion $D_j \delta$ et $D_v$ pour chaque élément, on remarque (*fig.* 4) que $(D_j \delta/D_v)_{Sn}$ décroît beaucoup moins vite que $(D_j \delta/D_v)_{Fe}$ et $(D_j \delta/D_v)_{Ni}$ et qu'il devient même plus grand que ce dernier terme pour $1/T = 7{,}25.10^{-4}$ K.

*En conclusion*, nous pensons que les tout premiers stades de l'attaque préférentielle des joints de grains d'une autsénite par l'étain peuvent s'expliquer non seulement par une forte valeur intrinsèque du terme $D_j \delta$ de cet élément, mais aussi par l'importance relative de la diffusion aux joints par rapport à la diffusion en volume (caractérisée par le rapport $D_j \delta/D_v$). Cette grandeur devient en effet pour l'étain égale ou supérieure à celle des éléments de la matrice au-delà d'une température qui coïncide bien avec l'évolution de la ferritisation, de part et d'autre de la température de 1 050°C.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) D. Duc, D. Marchive, D. Treheux et P. Guiraldenq, *J. Cryst. Growth*, 24/25, 1974, p. 559-562,

(2) D. Marchive, D. Duc, D. Treheux et P. Guiraldenq, Journées d'Automne de la S. F. M., Paris 1974, *Mem. Sc. Rev. Métal.* (à paraître).

(3) P. Guiraldenq et P. Poyet, *Mem. Sc. Rev. Métal.*, 10, 1973, p. 715.

(4) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. R.*, 86, 1952, p. 288.

(5) R. T. P. Whipple, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 1225.

(6) W. E. Wood, A. E. Austin et F. J. Milford, *J. of Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3574.

(7) P. Guiraldenq, *Thèse*, Paris, 1964, Met. Corr. Ind. n^os^ 470, 471, 472, 1964.

(8) J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 74.

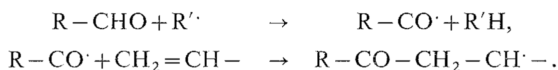
(9) D. Treheux, D. Marchive, J. Delagrange et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1260.

*Service de Métallurgie physique,*
*École Centrale de Lyon,*
*36, route de Dardilly,*
*69130 Écully.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations radicalaires d'aldéhydes éthyléniques.* Note (*) de MM. **Michel Chatzopoulos** et **Jean-Pierre Montheard**, présentée par M. Georges Champetier.

Trois aldéhydes, dérivés de monoterpènes ou sesquiterpènes ont été chauffés en présence de radicaux libres issus de la décomposition du peroxyde de diterbutyle à 135°C. Il y a formation principale de cétones résultant d'une mono ou d'une bicyclisation interne.

Les cyclisations radicalaires d'aldéhydes éthyléniques, en présence de peroxydes organiques s'interprètent de la même manière que l'addition radicalaire d'un aldéhyde sur la double liaison d'un alcène, c'est-à-dire dans un premier stade par l'arrachement de l'hydrogène aldéhydique suivi de l'addition du radical sur la double liaison



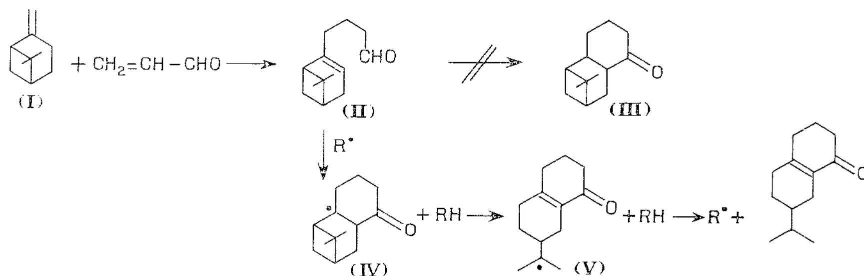
$$R-CHO+R'^{\cdot} \rightarrow R-CO^{\cdot}+R'H,$$
$$R-CO^{\cdot}+CH_2=CH- \rightarrow R-CO-CH_2-CH^{\cdot}-.$$

Les cyclisations radicalaires d'aldéhydes n'ont fait l'objet que d'un nombre restreint d'études [([1a]), ([1b]), ([1c])].

Le présent travail décrit trois exemples inédits :

1° Par réaction de l'acroléine sur le β pinène (I) on prépare l'aldéhyde δ-ε éthylénique ([2]) [norpinène-2 diméthyl-6.6, 2-butyraldéhyde (II)].

La cyclisation radicalaire pouvait conduire à une cétone tricyclique (III) par addition du carbonyle sur la double liaison. Cependant, les données spectrales du mélange réactionnel révèlent en spectroscopie infrarouge un pic carbonyle vers 1 730 $cm^{-1}$ dû à l'aldéhyde initial et un pic vers 1 670 $cm^{-1}$ compatible avec un groupe carbonyle conjugué à une double liaison. La chromatographie préparative en phase gazeuse permet d'isoler la cétone (VI) identifiée à l'isopropyl-7 Δ 9 octalone-2, en accord avec les données spectrales. Les déplacements chimiques en RMN sont exprimés en unités δ, parties par million.




Infrarouge (liquide) : 1 670 $cm^{-1}$ (C=O), 1 650 $cm^{-1}$ $\left(>C=C<\right)$.

Ultraviolet : $\lambda_{max}$ = 247 nm (ε = 230), $\lambda_{max}$ = 303 nm (ε = 6 000).

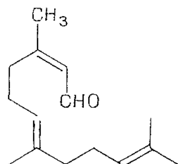
RMN : $\underline{CH_3}-CH-\underline{CH_3}$ 0,9 (doublet) J = 6 c/s. Absence de proton éthylénique.

Spectre de Masse *m/e* 192, 149, 135, 93, 55, 41.

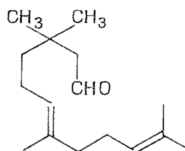
Cette cétone résulte de l'ouverture du radical tricyclique (IV) en radical isomère (V) avec formation d'une cétone α-β éthylénique plutôt que β-γ éthylénique.

De telles ouvertures ont été observées lors d'additions radicalaires sur le β pinène (I) à l'exception des thiols ou dérivés [3].

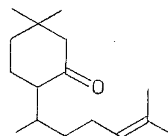
2. La cyclisation des citrals E et Z (diméthyl-3.7 octadien-2.6 al) a été étudiée (1 *b*). Dans les mêmes conditions de réaction (chauffage à 135° en présence de peroxyde de di-terbutyle), les farnésals (VII) homologues sesquiterpéniques des citrals, sont transformés en composés résultant de la réaction radicalaire et de la réaction thermique, le simple chauffage des citrals [4] ou des farnésals fait apparaître une isomérisation en composés hydroxylés et carbonylés. Afin de simplifier l'étude, les farnésals (VII) sont soumis à l'action du diméthyl cuprate de lithium qui conduit au tétraméthyl-3.3.7.11 dodecadiène-6.10 al (VIII).



(VII)



(VIII)



(IX)

Infrarouge (liquide) : 2 720 $cm^{-1}$ (CHO), 1 730 $cm^{-1}$ (C=O).

RMN : gem-diméthyles 1,05; $(CH_3)_2C=C$ 1,6; CHO 9,7.

La réaction radicalaire transforme l'aldéhyde (VIII) en cétone (IX) isolée après chromatographie sur colonne.

Infrarouge (liquide) : 1 710 $cm^{-1}$ (C=O).

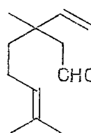
RMN : gem-diméthyles 0,9; $CH_3CH_1$ (doublet); $(CH_3)_2C=C$ 1,65 (doublet) J=4 c/s.

Aucune impureté correspondant à des cycloheptanones, cyclodécanones ou cycloundécanones n'a pu être décelée.

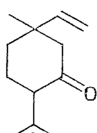
3. Le diméthyl.3.7 vinyl-3 octène-6 al (X) est préparé par pyrolyse de l'éther résultant de l'action de l'éther-oxyde de vinyle et d'éthyle sur le géraniol [5].

L'addition du carbonyle peut se faire sur la double liaison vinylique et sur la double liaison isopropylidénique avec formation de cyclopentanone et de cyclohexanone (XII).

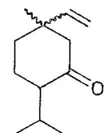
Le spectre infrarouge du mélange réactionnel n'indique pas la présence de cyclopentanone (absence de vibration vers 1 740 $cm^{-1}$) tandis que le chromatogramme indique la présence d'au moins deux composés.



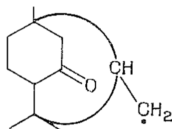
(X)



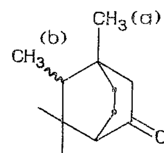
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

Après séparation chromatographique, on caractérise les vinyl-menthones (XII) isomères.

RMN, multiplet caractéristique de $\underline{CH}=CH_2$ vers 4.8-6; $C\underline{H}_3$ et $C\underline{H}_3-CH-C\underline{H}_3$ vers 1.

Spectre de masse *m/e* : 180, 138, 95, 70, 55, 41 ainsi qu'une cétone saturée (XIV). Celle-ci peut résulter de l'addition du radical isopropyle avec formation d'un dérivé du type bicyclo (222) octanone (XIV), l'addition de ce radical isopropyle sur le $\dot{C}H_2$ du groupe vinyle conduirait à un cycle heptacarboné improbable.

Les données spectrales de la cétone (XIV) sont compatibles avec la structure tétraméthyl-1.2.3. 3 bicyclo (222) octanone-5.

La stéréochimie du groupe méthyle (*b*) n'est pas déterminée.

Infrarouge liquide : 1 710 $cm^{-1}$ (C=O).

RMN : $CH_3-CH-$0,85 ($j$ = 6 c/s); groupe gem-diméthylé 0,9-0,95, $CH_3$ (*a*) 1,05 (singulet).

Spectre de masse *m/e* 180, 165, 123, 109, 95, 82, 69, 55, 41.

Chacune des trois réactions a été menée de deux manières :

(*a*) chauffage de 0,025 mole d'aldéhyde en présence de 0,015 mole de peroxyde de diterbutyle ajouté lentement;

(*b*) chauffage à l'autoclave à 135° de 0,045 mole d'aldéhyde avec 0,015 mole de peroxyde de diterbutyle dissous dans 50 ml de cyclohexane.

Dans chacun des cas, 70 % des produits sont récupérés et le rendement en composés cyclisés est d'environ 60 %.

Chaque mélange réactionnel est oxydé par l'oxyde d'argent pour éliminer l'aldéhyde sous forme acide, puis les composés cétoniques sont soumis à une chromatographie préparative en phase gazeuse.

Ces réactions de cyclisation seront poursuivies avec d'autres aldéhydes.

(*) Séance du 25 novembre 1974.

(1) (*a*) R. Dulou, Y. Chétien-Bessière et H. Desalbres, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3374; (*b*) J. P. Montheard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 577; (*c*) J. K. Kochi, *Free Radicals*, Wiley Interscience Publication, New York, 1973, p. 333.

(2) C. Kruk, J. C. V. Veizen et Th. J. de Boel, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 88, 1969, p. 139.

(3) J. A. Claisse et D. I. Davies, *J. Chem. Soc.*, (*c*), 1970, p. 258.

(4) G. Ohloff, *Tetrahedron Letters*, 1960, p. 10.

(5) (*a*) S. Julia, M. Julia, H. Linarès et J. C. Blondel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1947; (*b*) N. P. Damodaran et Suhk Dev, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2897.

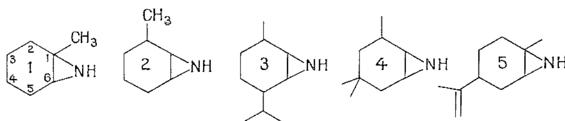
*Laboratoire de Chimie organique,*
*U. E. R. de Sciences,*
23, *rue Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectrométrie de masse et analyse organique : étude de la fragmentation d'aziridines cyclohexaniques mono et disubstituées.* Note (*) de M. **Jacques Cassan**, Mlle **Michèle Decouzon**, MM. **Louis Ferrero** et **Marcel Azzaro**, présentée par M. Henri Normant.

La dégradation des aziridines cyclohexaniques dépend de la position des substituants sur le cycle. La rupture des liaisons 1-2 prédomine. L'élimination des substances situées sur le carbone β est favorisée par rapport aux substituants situés en α et γ.

Si actuellement les travaux concernant les aziridines font l'objet de nombreuses publications, les études en spectrométrie de masse sont plus limitées et ne traitent essentiellement que de l'aziridine, des méthylaziridines et des phénylaziridines [(1), (2)].

Dans le cadre d'une étude de composés dérivant des oximes cyclohexaniques et terpéniques, nous avons étudié plus particulièrement les spectres de masse des aziridines suivantes possédant un hydrogène fonctionnel.




Nous nous proposons de formuler un mécanisme de dégradation pour ce type de composés.

On note la prédominance de l'ouverture du cycle cyclohexanique en α et β du groupe fonctionnel. La probabilité de rupture en γ est très faible. Après ouverture du cycle, on observe des fragmentations en position γδε suivant les composés.

Les mécanismes de dégradation observés ne font pas intervenir la transformation des aziridines en aldimines à l'inverse des oxirannes [(1)-(3)].

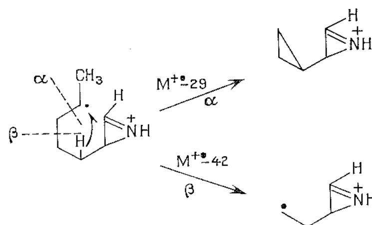
Perte d'hydrogène. — L'ion moléculaire du composé n° 1 est relativement stable. *m/e* 111 = 10 %, ainsi que l'ion $M^{+\cdot}-1$ : *m/e* 110 = 20 %. Ceci est conforme avec les spectres d'aziridines alkylées substituées en α (1). Par contre, nous avons observé pour ce composé et la série étudiée, des pics correspondants à $M^{+\cdot}-2$, $M^{+\cdot}-3$, $M^{+\cdot}-4$, $M^{+\cdot}-5$, présents aussi dans l'aziridine et l'aziridine N méthylé (1). Si le pic à $M^{+\cdot}-1$ provient de la perte, soit d'un hydrogène en α ou β, soit de l'hydrogène fonctionnel, ces pics ont une intensité relative faible, fonction de l'intensité relative du pic moléculaire et correspondent à la possibilité de formation de doubles liaisons conduisant à l'aromatisation du cycle.

Ce phénomène très caractéristique de cette série est probablement d'origine thermique plutôt qu'électronique.

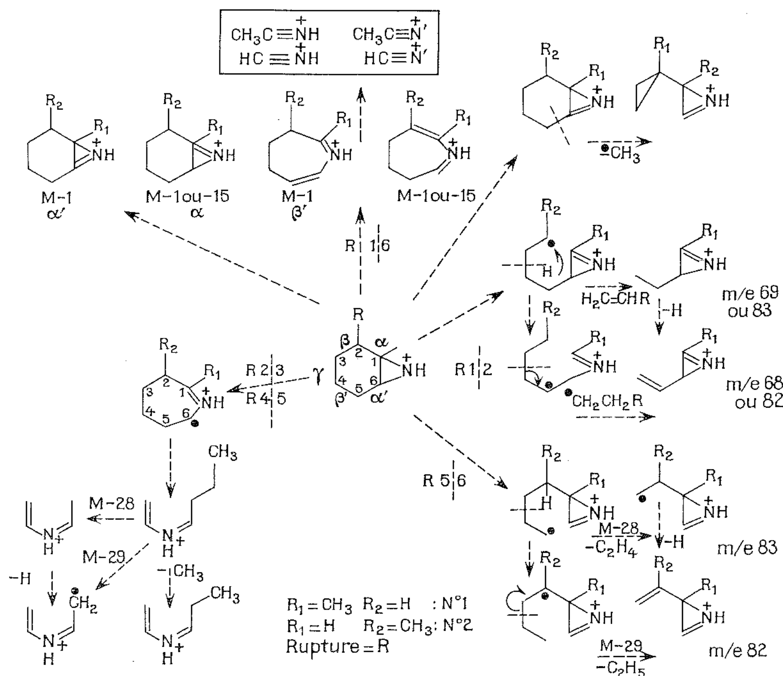
Influence de la position du méthyle en α ou β sur le mécanisme de dégradation des aziridines (composés n° 1 et n° 2). — Le mécanisme d'élimination du méthyle en α est semblable à la perte d'un hydrogène en α : la perte de 15 uma donne un pic à *m/e* 96 d'intensité relative de 70 % pour le composé méthylé en α et de 100 % pour le composé méthylé en β.

Le pic à $M^{+\cdot}-15$ du premier composé, dû à la perte du méthyle α, peut s'expliquer aussi par la rupture de la liaison α, réarrangement d'un hydrogène et perte du C en β (4).

L'existence des pics à $M^{+\cdot}-29$, *m/e* 82 et $(M^{+\cdot}-1)-29$, *m/e* 81, ainsi que le pic à $M^{+\cdot}-42$, *m/e* 69 confirme, dans le cas du dérivé β, ce schéma de dégradation :




La perte de NH à partir de $M^{+\cdot}$ et $M^{+\cdot}-1$ suivant un mécanisme analogue à ceux observés en photolyse peut être considéré comme négligeable. L'ion à *m/e* 94 provient de la tendance à l'aromatisation du cycle.




L'ouverture en 1-2 ou 5-6 est à l'origine de l'élimination de fragments neutres $CH_2=CHR$ et $CH_2-CH_2R$ (R = H ou $CH_3$).

Nous comparerons les résultats suivants :

TABLEAU

| | $M^{+\cdot}-28$ | $M^{+\cdot}-29$ ou $(M^{+\cdot}-1)-28$ | $(M^{+\cdot}-1)-29$ ou $(M^{+\cdot}-15)-15$ | $(M^{+\cdot}-15)-28$ ou $M^{+\cdot}-C_3H_7$ | $(M^{+\cdot}-15)-29$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *m/e*......... | 83 | 82 | 81 | 68 | 67 |
| n° 1 (%)..... | 34 | 100 | 15 | 28 | 15 |
| n° 2 (%)..... | 25 | 25 | 24 | 66 | 25 |

L'intensité relative supérieure des pics 68 et 67 du composé β s'explique par la mobilité du méthyle en β qui est à l'origine de l'ion $M^{+\cdot}-15$ : *m/e* 96 = 100 %, de structure stable.

De même, cette labilité en β défavorise la perte de −28 et −29 à partir de $M^{+\cdot}$ et $M^{+\cdot}-1$ : *m/e* 83 et 82 = 25 % alors que pour le composé méthylé en α, le pic à *m/e* 82 = 100 %.

Les pics à *m/e* 81 dérivent de la perte de 29 uma à partir de $M^{+\cdot}-1$ ou de la perte d'un méthyle par $M^{+\cdot}-15$.

L'influence de $C_2H_4$ est approximativement la même pour les deux composés et, étant donné la structure du composé méthylé en β, l'ion *m/e* 28 $H-C\equiv\overset{+}{N}H$ = 38 % se forme plus facilement que l'ion *m/e* 42 $CH_3-C\equiv\overset{+}{N}H$ = 24 %. C'est l'inverse pour le composé méthylé en α pour lequel *m/e* 42 = 46 % et *m/e* 28 = 20 %.

Aziridine substituée en 2-5 (composé n° 3). — Le mécanisme de dégradation confirme la mobilité des substituants en ββ'. L'intensité relative du pic moléculaire est faible. Le pic de base *m/e* 110 est dû à la perte du substituant le plus volumineux : l'isopropyle. L'élimination du deuxième substituant ($CH_3$) conduit au pic *m/e* 95 = 20 %.

Les pics à 82, 81 proviennent de la perte de 28, 29 uma, à partir du pic de base suivant le mécanisme classique avec ouverture du cycle, qu'il y ait ou non agrandissement.

La perte de 28 uma à partir du pic 95 ou la perte de 43 uma à partir du pic 110 conduit au pic 67, le pic 68 dérivant de l'élimination de 42 uma.

Une voie secondaire peut être envisagée : perte d'un méthyle en β (pic à *m/e* 138 : 13 %) suivie d'une perte du $^{\cdot}CH_3$ de l'isopropyle, ou perte directe de $C_2H_6$ sur $M^{+\cdot}$ (*m/e* 123 = 2 %).

La dégradation dans la zone des faibles masses est équivalente à celle du composé monosubstitué en β.

Dégradation du composé méthylé en β et gem-diméthylé en γ- (aziridine dérivant de l'isophorone) (composé n° 4). — D'après les obervations précédentes, la perte d'un méthyle géminé ou d'un méthyle situé en β, devrait donner le pic de base ou un ion d'intensité relative très élevée. En fait, l'intensité relative de l'ion $(M-15)^+$ *m/e* 124 n'est que de 41 % et celle de l'ion $(M-15)-15^{+\cdot}$ *m/e* 109, de 20 %.

La voie de dégradation par perte de 29 uma entraînant le méthyle en β, conduit à l'ion *m/e* 111 = 29 % qui est à l'origine de l'ion à *m/e* 96 = 16 %.

Tous ces ions sont de moins grande stabilité que les ions à *m/e* 68 = 100 % : $C_4H_6N$ (2/3) et $C_5H_8^+$ (1/3) dont la stabilisation par conjugaison explique la position du pic de base.

Dégradation du composé substitué en α, γ (composé n° 5). — La dégradation s'effectue selon 3 directions :

— l'élimination de 15 uma donne l'ion *m/e* 136 = 12 %, qui perd 28 uma pour donner l'ion à *m/e* 108 = 18 %;

— la perte directe de 28 uma à partir de $M^{+\cdot}$ conduit à *m/e* 122 = 14 %;

— l'élimination de $CH_3-\dot{C}=CH_2$ en γ : $M^{+\cdot}-41$ uma = *m/e* 110, est suivie de la perte de 15 uma pour former l'ion à *m/e* 95 = 15 %.

La formation du pic de base à *m/e* 82 $C_5H_8N$ (1/2) et $C_6H_{10}$ (1/2) qui est aussi le pic de base de la carvone, n'est concevable que si l'on admet qu'il y a perte globale de 69 uma,

les fragments éliminés étant stables car le substituant en $\gamma$ reste solidaire du squelette terpénique.

Donc les composés n$^{os}$ 4 et 5 ont un mécanisme de dégradation plus influencé par leur squelette.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La pureté et la structure de ces composés ont été vérifiées par CPV, RMN et infrarouge (5). Les spectres de masse ont été effectués sur « AEI MS 9 » par introduction directe à 100° et sur « Varian MaT 111-GC MS » à 110°C sur colonne « Apiezon L » 5 % « chromosorb W. DMCS » 80/100 (6). En effectuant les spectres des composés *cis* et *trans* alkylés par rapport au cycle azoté, nous avons observé des différences minimes, reproductibles.

CONCLUSION. — La dégradation du squelette cyclohexanique est prépondérante sur la dégradation du groupement fonctionnel. Si le substituant est en $\alpha$, la voie préférentielle débute par la perte de 28/29 uma. Si le substituant est en $\beta$, la voie préférentielle est l'élimination préliminaire de celui-ci. [$-CH_3$ (n° 2), $-$IPr (n° 3).]

La présence de substituant en $\gamma$ semble ne pas modifier de façon prépondérante le mécanisme de dégradation du composé n° 5 et la présence d'un gem-diméthyle induit une dégradation spécifique.

(*) Séance du 9 septembre 1974.

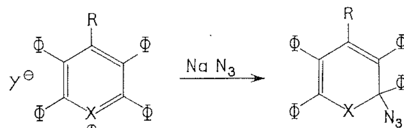
(1) Q. N. PORTER et R. J. SPEAR, *Org. Mass Spectrum.*, 3, 1970, p. 1259.
(2) J. R. DIMMOCK, W. A. TURNER, P. J. SMITH et R. SUTHERLAND, *Can. J. Chem.*, 51, 1973, p. 427.
(3) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. H. WILLIAMS, *Mass Spectrometry of organic compounds*, Holden day, San Francisco, 1969, p. 460.
(4) R. CHAABOUNI, *Thèse de spécialité*, Lyon.
(5) L. FERRERO, *Thèse de spécialité*, Nice.
(6) Avec la participation technique du Service GCMS, Marseille, M$^{me}$ Charlot.

*Laboratoire de Chimie physique organique,*
*Faculté des Sciences de Nice,*
06034 *Nice.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Azides hétérocycliques. Réarrangements d'azides pyranniques et thiopyranniques* (1). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Le Roux Jean-Claude Cherton** et **Paul-Louis Desbene**, présentée par M. Henri Normant.

Les azidopyrannes, obtenus par attaque nucléophile de l'azoture de sodium sur les sels de pyrylium, se réarrangent sous l'action de la chaleur en azote moléculaire et oxazépines-1.3. Les azidothiopyrannes, obtenus par attaque nucléophile de l'azoture de sodium sur les sels de thiopyrylium, se réarrangent thermiquement et photochimiquement en azote moléculaire, pyridines et thiophènes.

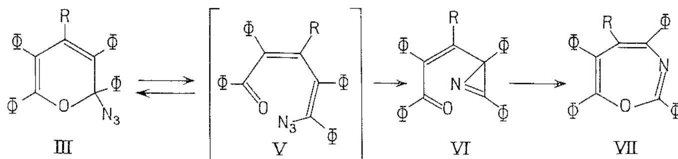
1. RÉSULTATS. — 1° L'action de l'azoture de sodium sur les pyryliums I (2) en solution dans l'acétonitrile à — 35° se traduit par la formation des azides III isolés sous forme de cristaux incolores.




$Y^{\ominus}$ $ClO_4^{\ominus}$ ou $FeCl_4^{\ominus}$.

(*a*) R = H, (*b*) R = $C_6H_5$;
I : X = O, III : X = O,
II : X = S, IV : X = S.

Ces cristaux sont peu stables à température ordinaire et ils se décomposent lors des essais de purification. Néanmoins, ils ont pu être caractérisés par la bande à 2 100 $cm^{-1}$ que comporte leur spectre d'absorption infrarouge, bande attribuable aux vibrations du groupement azide. Si on laisse évoluer les azides III à la température ambiante, en solution ou à l'état cristallin, il se produit un dégagement stœchiométrique d'azote et la formation quantitative de l'azirine VI *a* (72 %) $F_i$ 150-152°C dans le cas de III *a*, de l'oxazépine 1-3 VII *b* (80 %) $F_i$ 250°C dans le cas de III *b*.



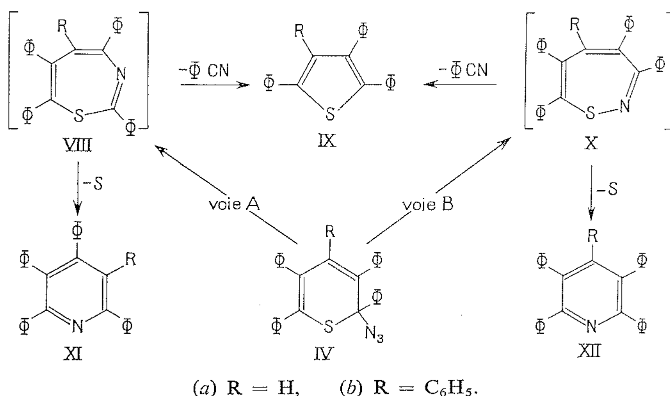

(*a*) R = H, (*b*) R = $C_6H_5$.

Le chauffage de l'azirine (100°C) VI conduit à l'oxazépine VII *a* (90 %) $F_i$ 146-147°C. La structure de l'azirine VI *a* $C_{29}H_{21}NO$ a été établie par examen de ses propriétés analytiques et spectroscopiques : infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1 660 $cm^{-1}$ (f) $\nu_{C=N}$ 1 740 $cm^{-1}$ (m) (3); RMN $^{13}C$ ($CDCl_3$, TMS réf. int.) δ ($10^{-6}$) : $C_5$ 197; $C_1$ 165,8; $C_3$ 131,6; $C_4$ 123,6; $C_2$ 41,6 à comparer avec $C_1$ 163,2; $C_2$ 34,4 pour la diphényl 1.2 azirine (3). Les propriétés analytiques et spectroscopiques des composés VII *a* $C_{29}H_{21}NO$ et VII *b* $C_{35}H_{25}NO$ associées aux résultats que nous avions antérieurement obtenus en série chromylium, nous ont

conduits à leur attribuer la structure d'oxazépine-1.3 ([1]). Cette attribution s'est trouvée confirmée par une synthèse indépendante : l'irradiation des N-oxydes de tétraphényl-2.3.4.6 pyridine et de pentaphényl-2.3.4.5.6 pyridine nous a respectivement conduits aux oxazépines VII *a* et VII *b* ([4]).

2° L'action de l'azoture de sodium sur les thiopyryliums II ([5]) en solution dans l'acétonitrile à température ordinaire conduit aux azides thiopyranniques IV [IV *a* (88 %) $F_i$ 168-170°C, IV *b* (90 %) $F_i$ ~ 194°C]. Ces derniers se sont révélés être beaucoup plus stables que leurs homologues oxygénés III et il est nécessaire de les chauffer (90°C) pour que soit observée leur décomposition. C'est ainsi que le chauffage de l'azide pentaphénylé IV *b* (130°C) dans la décaline ou l'orthodichlorobenzène provoque un dégagement quantitatif d'azote et la formation de pentaphénylpyridine XI *b* (37 %) ([6]) de tétraphénylthiophène IX *b* (12 %) ([7]) et de soufre β (51 %) ($F_i$ 119°C) séparés par C. C. M. Dans les mêmes conditions l'azide tétraphénylé IV *a* conduit au mélange de tétraphényl-2.3.5.6 pyridine XII *a* (34 %) ([8]), de tétraphényl-2.3.4.6 pyridine XI *a* (20 %) ([9]), de triphényl-2.3.5 thiophène IX *a* (8 %) ([10]) et de soufre β (46 %). Nous avons vérifié que les différents composés obtenus étaient stables dans les conditions de chauffage utilisées et que n'étaient produits ni $H_2S$, ni $SO_2$ au cours de ces réactions.

Discussion. — Le fait que l'azirine VI *a* soit l'intermédiaire entre l'azide III *a* et l'oxazépine VII *a* nous conduit à postuler le mécanisme suivant pour les réarrangements des azides III : les azido pyrannes III seraient en équilibre avec les formes ouvertes cétoniques V ([11]). Par un réarrangement classique chez les azides vinyliques celles-ci conduiraient, par départ d'azote, aux azirines VI ([12]), qui par addition 1.3 du groupement azirine sur le carbonyle donneraient les oxazépines 1-3 VII ([13]). Le cas des azides thiopyranniques IV apparaît plus complexe. En effet l'obtention de deux pyridines XI *a* et XII *a* par chauffage de IV *a* nous oblige à proposer deux processus de décomposition pour les azides IV. Le premier (voie A), calqué sur celui que nous proposons pour les azidopyrannes III, conduirait aux thiazépines-1.3 VIII qui, dans les conditions où elles sont produites, pourraient se scinder en soufre et pyridine XI ([14]) d'une part, en benzo-




(*a*) R = H, (*b*) R = $C_6H_5$.

nitrile et thiophène IX d'autre part. Le second (voie B), procédant d'une attaque du soufre par un atome d'azote ([15]) conduirait aux thiazépines 1-2 X qui, par perte de soufre ou de benzonitrile mèneraient aux pyridines symétriques XII et aux thiophènes IX.

Nous avons tenté d'étayer ces hypothèses en décomposant photochimiquement ($\lambda > 350$ nm, filtre « Sovirel » AUV 2) à 15°C les azides IV sous atmosphère d'azote, dans l'espoir d'isoler à cette température les thiazépines intermédiaires supposées. De fait, ces irradiations ont conduit, dans le cas de IV *a*, au mélange des pyridines XI *a* (3 %) et XII *a* (47 %) et du thiophène IX *a* et dans le cas de IV *b* au mélange du thiophène IX *b* (21 %) et de la pyridine XI *b* (5 %), sans que les thiazépines VIII et X puissent être isolées.

Il est intéressant de noter que les proportions des pyridines symétrique XII *a* et dissymétrique XI *a* obtenues par réarrangement de l'azide IV *a* sont différentes selon que ce réarrangement est produit par action de la chaleur ou par action de la lumière. Nous avons bien entendu vérifié que les différentes pyridines étaient stables dans les conditions où elles sont produites. Ces constatations nous ont incités à entreprendre de façon plus générale l'étude des réarrangements photochimiques des azides hétérocycliques de type III ou IV, étude dont les résultats feront l'objet d'une prochaine communication.

(*) Séance du 18 novembre 1974.

(1) J.-P. Le Roux, J.-C. Cherton et P.-L. Desbene, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1389.
(2) J.-J. Basselier, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 1131; W. Dilthey, *Chem. Ber.*, 55, 1922, p. 1275.
(3) F. W. Fowler, A. Hassner et L. A. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2077.
(4) O. Buchardt, C. L. Pedersen et N. Harrit, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3592.
(5) R. Wizinger et P. Ulrich, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 207.
(6) M. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1972, p. 200.
(7) J. H. Ziegler, *Chem. Ber.*, 23, 1890, p. 2473.
(8) H. Carpenter, *Ann. Chem.*, 302, 1898, p. 233.
(9) W. Dilthey et T. Bottler, *Chem. Ber.*, 52, 1919, p. 2048.
(10) J. Smith, *J. Chem. Soc.*, 57, 1890, p. 643.
(11) J.-P. Le Roux, G. Letertre, P.-L. Desbene et J.-J. Basselier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4059.
(12) S. Patai, *The Chemistry of the Azido Group*, 1re édition, Interscience Publishers, New York, 1971, p. 555.
(13) T. Mukai et H. Sukawa, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1835.
(14) R. H. B. Galt, J. D. Loudon et A. D. B. Sloan, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1588.
(15) P. A. S. Smith et D. H. Kenny, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3580.

*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
*Bâtiment F,*
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rôle des asphaltènes dans le comportement rhéologique des produits bitumeux.*

Note (*) de MM. **Michel Bestougeff**, **Roger Dron**, **Gérard Morel** et **Igor Voinovitch**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la contribution des asphaltènes à la viscosité et à la susceptibilité thermique des bitumes. Dans le domaine des compositions usuelles et au voisinage de la température ambiante il apparaît que la susceptibilité diminue lorsque la teneur en asphaltènes augmente.

Un certain nombre d'études parues dernièrement [(1) à (5)] ayant pour but la détermination de la variation des propriétés des produits bitumineux en fonction de leur composition et de la nature de leurs constituants, ont été motivées par des soucis pratiques. Il est important en effet de connaître ces relations pour pouvoir élaborer des produits de caractéristiques voulues.

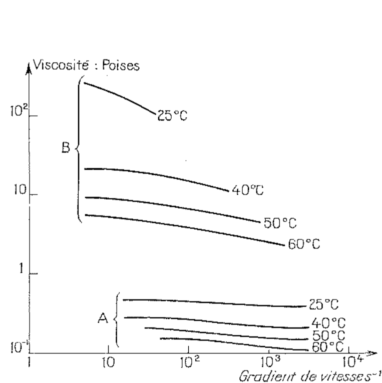



Fig. 1

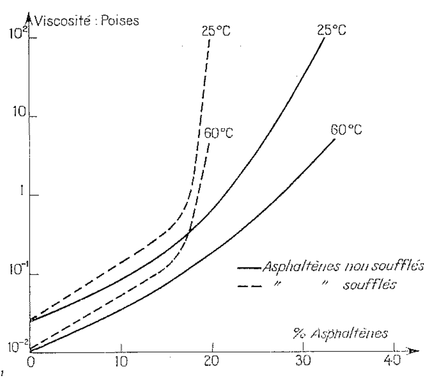



Fig. 2

Fig. 1. — Solutions d'asphaltènes dans la tétraline :
A, 19 % d'asphaltènes non soufflés.
B, 19 % d'asphaltènes soufflés.

Fig. 2. — Viscosité de solutions d'asphaltènes dans la tétraline.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer la formation dans les bitumes de certaines structures particulières responsables de leur comportement non newtonien. On peut citer les idées :

— De l'association des molécules asphalténiques en micelles soit par l'affinité des polycycles aromatiques, soit par l'attraction des groupes polaires;

— De la forme ellipsoïdale des particules;

— De l'immobilisation d'une partie des maltènes qui joueraient le rôle de solvant [(6), (7)].

Notre contribution dans ce domaine tend à définir les règles générales du comportement des bitumes en insistant surtout sur la relation entre leur viscosité et leur composition chimique ([8]).

Rappelons que le bitume peut être séparé, par un traitement à l'heptane, en deux fractions : les maltènes qui sont solubles dans l'heptane et les asphaltènes qui sont précipités. Dans les bitumes routiers, les teneurs en asphaltènes varient de 10 à 25 % environ. Ce fractionnement, qui comporte une part d'arbitraire, conduit au concept de système à deux composants qui, bien que ne reflétant certainement pas toute la complexité du produit réel, constitue néanmoins un progrès par rapport à l'approche globale.

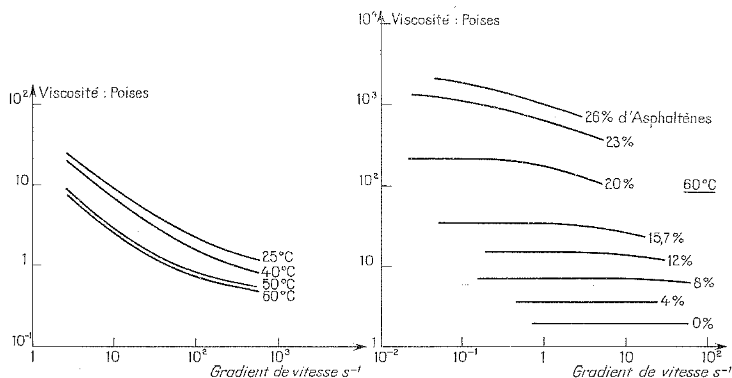



Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Asphaltènes 11 %, huile saturée 32 %, dans la tétraline.

Fig. 4. — Viscosité des bitumes reconstitués en fonction du gradient de vitesse.

L'emploi du bitume étant conditionné dans la pratique avant tout par son comportement rhéologique, on peut envisager, dans le cadre du modèle binaire, de chiffrer la contribution de chacun des deux constituants aux diverses caractéristiques rhéologiques. Il suffit pour cela de voir comment celles-ci évoluent en fonction de la composition quand on fait varier les proportions dans les mélanges binaires reconstitués.

Si ces propriétés présentent un caractère strictement additif, il doit même être possible d'étudier la contribution de l'un des constituants (les asphaltènes par exemple) aux caractéristiques d'un mélange où l'action du second constituant serait simulée. On peut ainsi, en travaillant sur des systèmes plus accessibles aux déterminations expérimentales, mieux dégager les tendances principales. D'où notre idée d'étudier les solutions d'asphaltènes dans un milieu comparable aux maltènes, mais ayant une viscosité propre beaucoup moins élevée et une composition mieux définie.

Partie expérimentale. — *a. Comportement des solutions asphalténiques.* — Nous avons choisi le tétrahydronaphtalène (tétraline) pour les analogies qu'il présente avec les maltènes (caractères à la fois saturé et aromatique).

On a mesuré à 25, 40, 50 et 60°C la viscosité de solutions, à concentration variable, d'asphaltènes provenant soit d'un bitume soufflé, soit d'un bitume non soufflé (*fig.* 1 et 2).

On constate que dans tous les cas la viscosité augmente avec la teneur en asphaltènes. Cette augmentation subit une brusque accélération à partir d'une certaine concentration, coïncidant avec l'apparition du comportement non newtonien, caractéristique de la struc-

ture « gel » et qui se manifeste par une diminution de la viscosité avec le gradient de vitesse. *Cette transition se situe à une concentration plus faible pour les asphaltènes provenant du bitume soufflé que pour ceux provenant du bitume non soufflé.*

La susceptibilité thermique, c'est-à-dire la variation relative de viscosité avec la température, ne suit pas une loi simple en fonction de la concentration en asphaltènes. Il est particulièrement remarquable que, du fait de la forme parabolique des courbes, elle peut être une fonction décroissante dans certains domaines.

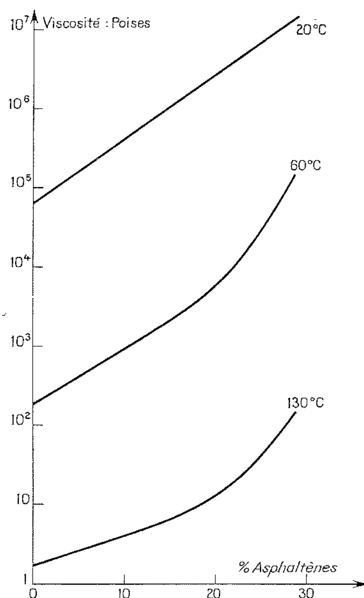



Fig. 5. — Viscosité des bitumes reconstitués en fonction de la teneur en asphaltènes.

L'étude de quelques mélanges ternaires (tétraline, asphaltènes, résines) nous a conduits par ailleurs à conclure à une influence négligeable du dernier de ces constituants sur la susceptibilité ([8]). Par contre, l'addition d'une huile, constituée d'hydrocarbures saturés provoque une augmentation notable de la viscosité et une diminution de la susceptibilité. Dans ce cas, le système devient fortement non newtonien, même à la température de 60°C (*fig.* 3).

*b. Comportement des bitumes reconstitués.* — La viscosité d'une série de mélanges binaires, contenant en proportions variables des asphaltènes et des maltènes provenant du fractionnement par l'heptane d'un bitume de distillation directe, a été déterminée à l'aide de différents types de viscosimètres aux températures de 20, 60 et 130°C. Le gradient de vitesse variait dans un intervalle de 0,1 à 10 $s^{-1}$ pour les viscosités très élevées et de 1 à 100 $s^{-1}$ pour les produits plus fluides (*fig.* 4).

Si l'on admet, avec la plupart des auteurs, que le comportement newtonien est la caractéristique de la structure sol et que le comportement non newtonien celle de la structure gel, nos mesures tendent à montrer :

— Que le même bitume peut avoir, suivant la température, l'une ou l'autre de ces structures;

— Que pour une température donnée, le comportement non newtonien n'apparaît qu'à partir d'un certain seuil de teneur en asphaltènes, d'autant moins élevé que la température est plus basse.

La susceptibilité thermique est caractérisée habituellement par la pente de la courbe log η en fonction de la température. Elle varie avec la teneur en asphaltènes de façon différente selon le domaine de température. On constate en effet que la pente des courbes log $\eta = f$ (% asphaltènes) correspondant aux trois températures de 20, 60 et 130°C, pour les teneurs inférieures à 16 %, est telle que les courbes ont tendance à s'écarter les unes des autres (*fig.* 5). La susceptibilité augmente donc avec la teneur en asphaltènes, légèrement dans l'intervalle 20-60°C, et nettement dans l'intervalle 60-130°C. Par contre, au dessus de 16 % les courbes à 130 et à 60°C sont à peu près parallèles, tandis que les courbes à 60 et à 20°C ont tendance à se rapprocher. Cela signifie qu'entre 60 et 130°C, la susceptibilité varie peu avec la teneur en asphaltènes et qu'entre 20 et 60°C, elle est une fonction décroissante de cette teneur.

Le comportement général des bitumes est donc tout à fait comparable à celui des solutions d'asphaltènes dans la tétraline, ce qui justifie l'approche de certains problèmes par l'étude de ces solutions.

CONCLUSION. — L'étude rhéologique de solutions d'asphaltènes dans le tétrahydronaphtalène (tétraline) et dans les maltènes tend à montrer que les asphaltènes jouent un rôle essentiel dans la formation de certaines structures responsables du comportement rhéolologique du bitume et en particulier de sa susceptibilité thermique. Les autres constituants n'exercent qu'une influence indirecte en modifiant les conditions de la formation de ces structures.

On a pu montrer que la susceptibilité themique du bitume au voisinage de la température ambiante est, dans un certain domaine de composition, une fonction décroissante de la teneur en asphaltènes.

La susceptibilité, et d'une façon générale le comportement rhéologique du bitume, dépendent en outre directement de la nature chimique des asphaltènes et indirectement de celle du milieu.

(*) Séance du 28 octobre 1974.

(1) R. S. AKHMETOVA et E. P. GLOZMAN, *Khimiya i Teknologiya Topliv i Masel*, 7, 1974, p. 30.
(2) R. B. GOUN, M. A. BOUDNIK et A. N. ISMAILOV, *Khimiya i Teknologiya Topliv i Masel*, 6, 1974, p. 15.
(3) M. KENNEL, *Revue de l'A. F. T. P.*, 225, mai-juin 1974, p. 43.
(4) A. S. KOLBANOVSKAYA et M. GURARII, *Kolloïdnïï Zhurnal*, XXXIV, 4, 1972, p. 523.
(5) J. V. EVANS, W. H. HOPSON et R. F. MARSCHNER, *Preprints, Div. of Petrol. Chem., Amer. Chem. Soc.*, 16, 1, 1971, p. D-5.
(6) P. A. WITHERSPOON et R. S. WINNIFORD, *Fondamental aspect of petroleum geochemistry.*, Elsevier Publ., 1967, chap. 6, p. 287.
(7) H. REERINK, *Preprints, Div. of Petrol. Chem., Amer. Chem. Soc.*, 16, 1, 1971, p. D-18.
(8) M. BESTOUGEFF, R. DRON, G. MOREL et I. VOINOVITCH, *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*, 2e et 3e rapports internes, août 1973, juillet 1974.

*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées,*
*Service de Chimie,*
*58, boulevard Lefebvre,*
*75732 Paris-Cedex 15.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur quelques nouveaux composés fluorés du cuivre trivalent.*

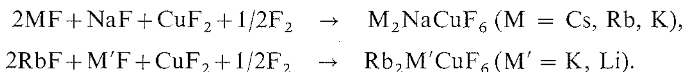
Note (*) de MM. **Jean Grannec**, **Philippe Sorbe**, **Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action du fluor sur des mélanges de fluorures alcalins et de cuivre divalent conduit à des phases de formules $M_2NaCuF_6$ (M = Cs, Rb, K) et $Rb_2M'CuF_6$ (M' = K, Li). Celles-ci possèdent des structures de type elpasolite ou $Cs_2NaCrF_6$. Les mesures magnétiques permettent de déterminer pour le cuivre trivalent une structure électronique à spin fort.

Depuis plusieurs années de nombreux travaux ont été consacrés aux composés isotypes de l'elpasolite naturelle $K_2NaAlF_6$ dont la structure a été déterminée par Menzer (1), Frondel (2), puis Knox et Mitchell (3). Cette structure à laquelle correspond une énergie réticulaire élevée permet de stabiliser des degrés d'oxydation élevés des éléments de transition. C'est ainsi que Babel et coll. (4) et plus récemment Hoppe et coll. [(5), (6)] ont obtenu des composés dans lesquels le cobalt et le nickel comportaient le degré d'oxydation + III.

Les études actuellement entreprises au laboratoire sur les degrés d'oxydation élevés des éléments de transition (7) nous ont incités à tenter la synthèse de ce type de phases dans le cas du cuivre trivalent.

PRÉPARATION. — La synthèse a été réalisée à partir de mélanges en proportions stœchiométriques de fluorures binaires préalablement broyés en boîte à gants sèche suivant le processus :



$$2MF + NaF + CuF_2 + 1/2F_2 \rightarrow M_2NaCuF_6 \, (M = Cs, Rb, K),$$
$$2RbF + M'F + CuF_2 + 1/2F_2 \rightarrow Rb_2M'CuF_6 \, (M' = K, Li).$$

Les synthèses ont été effectuées en plusieurs étapes : action d'un courant de fluor dilué dans l'azote à 150°C pour éviter une réaction trop brutale; homogénéisation par broyage en boîte à gants et finalement seconde réaction sous 2 bars de fluor à des températures comprises entre 350 et 550°C suivant le composé préparé.

Tous les produits obtenus sont de couleur verte; ils sont très hygroscopiques.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les trois phases $Rb_2KCuF_6$, $Rb_2NaCuF_6$ et $K_2NaCuF_6$ cristallisent dans le système cubique avec la structure elpasolite ($O_h^5$, $Fm3m$) (3). Les données cristallographiques sont rassemblées au tableau I.

TABLEAU I

| Phases | $a$ (± 0,003 Å) | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ (± 0,05) | Z |
|---|---|---|---|---|
| $Rb_2KCuF_6$ ........ | 8,738 | 3,86 | 3,78 | 4 |
| $Rb_2NaCuF_6$ ....... | 8,368 | 4,21 | 4,17 | 4 |
| $K_2NaCuF_6$ ........ | 8,206 | 3,36 | 3,30 | 4 |

La phase $Cs_2KCuF_6$ que nous avons également préparée et qui avait été précédemment signalée par Hoppe ([8]) comporte une structure identique ($a$ = 8,928 Å).

Il n'en est pas de même pour $Cs_2NaCuF_6$ et $Rb_2LiCuF_6$ dont les spectres X s'indexent dans le système hexagonal par isotypie avec $Cs_2NaCrF_6$ étudié par Babel ([10]) (groupe $D^5_{3d}$, $R\,\bar{3}\,m$).

La formule de Goldschmidt :

$$r_M + r_F = t\sqrt{2}\left(\frac{r_{M'} + r_{Cu}}{2} + r_F\right)$$

donne effectivement un facteur de tolérance $t \geqslant 1{,}06$ avec des rayons ioniques de type Shannon et Prewitt ([9]) incompatible avec la structure elpasolite et impliquant un empilement compact des anions autre que *c. f. c.*

Les paramètres cristallins de $Cs_2NaCuF_6$ et $Rb_2LiCuF_6$ sont rassemblés au tableau II.

TABLEAU II

| Phases | $a$ (± 0,006 Å) | $c$ (± 0,01 Å) | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ (± 0,05) | Z |
|---|---|---|---|---|---|
| $Cs_2NaCuF_6$........ | 6,214 | 30,03 | 4,63 | 4,56 | 6 |
| $Rb_2LiCuF_6$........ | 5,844 | 28,30 | 4,23 | – | 6 |

La présence de traces d'impuretés dans tous les échantillons de $Rb_2LiCuF_6$ n'a pas permis de mesurer sa densité avec une précision suffisante.

Les spectres des deux phases peuvent également être indexés dans le système monoclinique comme l'a proposé récemment de Kozak pour les phases correspondantes du chrome +III ([11]). Les paramètres de $Cs_2NaCuF_6$ seraient alors :

$$a = 10{,}750\,\text{Å}; \quad b = 6{,}220\,\text{Å}; \quad c = 10{,}183\,\text{Å}; \quad \beta = 100{,}25°;$$

ceux de $Rb_2LiCuF_6$ :

$$a = 10{,}160\,\text{Å}; \quad b = 5{,}844\,\text{Å}; \quad c = 9{,}590\,\text{Å}; \quad \beta = 100{,}30°.$$

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à la balance de Faraday entre 77 et 473 K et à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner entre 4,2 et 77 K pour les phases $Rb_2NaCuF_6$ cubique et $Cs_2NaCuF_6$ hexagonale. L'une et l'autre sont paramagnétiques dans le domaine de température étudié et suivent une loi de Curie-Weiss ($\theta_p = -14$ K, $C_M = 1{,}088$ pour $Rb_2NaCuF_6$; $\theta_p = -2$ K, $C_M = 1{,}075$ pour $Cs_2NaCuF_6$). Les valeurs de $\theta_p$ dénotent des interactions antiferromagnétiques faibles. Dans les deux cas il s'agit d'interactions de superéchange Cu-F-Na-F-Cu. Cependant, alors que les couplages s'effectuent à 180° dans $Rb_2NaCuF_6$, une partie des angles Cu–F–Na sont voisins de 90° dans $Cs_2NaCuF_6$ et donc peu favorables au superéchange. Cette remarque explique sans doute que la température de Curie du composé du rubidium soit nettement supérieure à celle du césium.

Les moments magnétiques effectifs ($\mu_{eff} = 2,95\ \mu_B$ pour $Rb_2NaCuF_6$; $\mu_{eff} = 2,93\ \mu_B$ pour $Cs_2NaCuF_6$) sont en bon accord avec les moments calculés pour la seule contribution de spin ($\mu_{calc} = 2,83\ \mu_B$) pour deux électrons célibataires. Ils permettent de conclure à une structure électronique $d^8$ à spin fort, comme cela avait déjà été observé pour $Na_3CuF_6$ (7).

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) G. MENZER, *Fortschr. Min.*, 17, 1932, p. 61.
(2) C. FRONDEL, *Amer. Min.*, 33, 1948, p. 84.
(3) K. KNOX et D. W. MITCHELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 253.
(4) D. BABEL, R. HAEGELE, G. PAUSEWANG et F. WALL, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 1371.
(5) E. ALTER et R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 405, 1974, p. 167.
(6) E. ALTER et R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 407, 1974, p. 313.
(7) J. GRANNEC, J. PORTIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (en cours de parution).
(8) R. HOPPE et R. HOMANN, *Naturwissenschaften*, 53, 1966, p. 501.
(9) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.
(10) D. BABEL et R. HAEGELE, *Conférence Karlsruhe*, 1969; Landolt-Börnstein, Série III/4*a*, 1970, p. 168.
(11) A. DE KOZAK, *Rev. Chim. Min.*, 8 (2), 1971, p. 301.

*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de la constante de vitesse de dissolution du trioxyde de tungstène formé électrochimiquement en milieu acide sur une électrode monocristalline orientée* (110). Note (*) de M^me^ **Georgette Picq**, MM. **Jacques Fauconnier** et **Pierre Vennereau**, présentée par M. Georges Champetier.

Le fait que certains oxydes métalliques inhibent des réactions oxydoréductrices convenablement choisies permet d'atteindre aisément l'évolution du taux de recouvrement de l'électrode en fonction du potentiel ou du temps. Cette propriété a permis de mesurer la constante de vitesse de dissolution de l'oxyde $WO_3$ formé électrochimiquement à la surface d'un monocristal de tungstène orienté (110) et de mettre en évidence l'effet de la restructuration superficielle de l'électrode sur cette vitesse de dissolution.

En raison des modes de conduction bien particuliers qu'ils présentent, certains oxydes métalliques formés électrochimiquement à la surface d'électrode peuvent avoir un caractère inhibiteur marqué vis-à-vis de systèmes oxydoréducteurs convenablement choisis. Dans des conditions expérimentales de recouvrement partiel de la surface de l'électrode par ces oxydes on peut considérer que la réaction red-ox ne se produira que sur la fraction non recouverte de cette surface, permettant ainsi de définir la surface réactionnelle S de l'électrode par l'expression

(1) $$S = S'(1-\theta),$$

où S' est son aire géométrique et $\theta$ la fraction de la surface recouverte par l'oxyde inhibiteur.

Si l'on choisit la réaction red-ox de telle manière que, dans le domaine de potentiel correspondant à l'oxydation de l'électrode, elle soit entièrement contrôlée par la diffusion, l'utilisation d'une électrode tournante conduira à l'expression suivante du courant pour chaque valeur de $\theta$ :

(2) $$I_\theta = \frac{n\,FD^{2/3}\,C\omega^{1/2}\,S'\,(1-\theta)}{a\,\nu^{1/6}}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce réagissante exprimé en $cm^2.sec^{-1}$; C sa concentration en $mole.cm^{-3}$, $\omega$ la vitesse angulaire de rotation de l'électrode en $sec^{-1}$, $\nu$ la viscosité cinématique de l'électrolyte en $cm^2.sec^{-1}$, $a = 1,62$, $I_\theta$ étant exprimé en ampères et S' en centimètre carré. En posant $I_{\theta=0} = \lim I_\theta$ pour $\theta \to 0$ on obtient l'expression suivante de $\theta$ :

(3) $$\theta = \frac{I_{\theta=0} - I_\theta}{I_{\theta=0}}.$$

Il est donc ainsi possible en partant d'une courbe I/V obtenue dans les conditions précédemment définies d'atteindre les valeurs du recouvrement de la surface de l'électrode par un oxyde inhibiteur.

Nous avons utilisé ceci pour déterminer la constante de vitesse de dissolution de l'oxyde de tungstène $WO_3$. La partie supérieure (A) de la figure 1 montre une courbe *i*/V obtenue

sur une électrode tournante de tungstène monocristalline orientée (110) en milieu sulfurique 1 M et en régime dynamique de polarisation à $1{,}82.10^{-2}$ V.sec$^{-1}$. On sait [1] que le pic noté (*b*) correspond à la formation du trioxyde $WO_3$ et l'on a remarqué l'absence de courant de réduction sur la branche 2′ de cette courbe. Sur la partie inférieure de cette figure on peut comparer la courbe I/V de réduction des ions cériques dans les mêmes conditions que précédemment sur électrode tournante d'or (1) et sur l'électrode de tungstène (2) après correction du courant d'oxydation de ce dernier. Il apparaît que la formation du trioxyde $WO_3$ s'accompagne d'une inhibition totale de la réaction de réduction des ions cériques alors que les oxydes de stoechiométrie inférieure sont sans effet sur cette réaction.

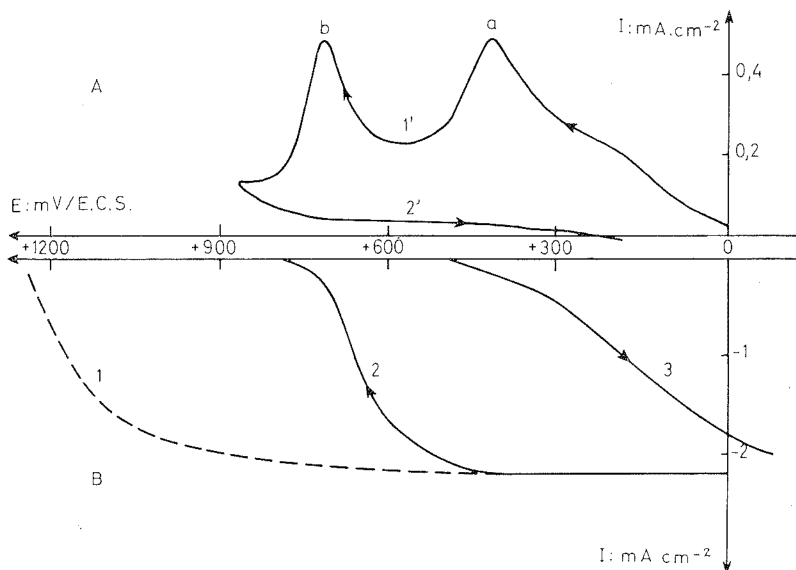



Fig. 1. — Mise en évidence de l'inhibition de la réaction de réduction des ions cériques par le trioxyde de tungstène $WO_3$ en milieu $H_2SO_4$ 1 M.
Courbe A : caractéristique courant-tension d'une électrode tournante de tungstène monocristalline orientée (110).
$v = 1{,}82.10^{-2}$V.s$^{-1}$, vitesse de rotation 2 500 tr/mn.
Courbe B : caractéristique courant-tension de la réduction des ions $Ce^{IV+}$ sur électrode tournante d'or (vitesse de rotation 2 500 tr/mn et $v = 1.82.10^{-2}$V.s$^{-1}$).
Courbes 2 et 3 : sur électrode de tungstène monocristalline orientée (110).
Le sens de l'exploration en potentiel est indiqué par les flèches.

On a vérifié que pour la vitesse de rotation choisie (2 500 tr/mn) de l'électrode la vitesse de polarisation de $1{,}82.10^{-2}$ V.sec$^{-1}$ correspond bien à une courbe stationnaire relative à la réduction des ions $Ce^{IV+}$.

La branche 2′ de la courbe A indique l'absence de réduction électrochimique de $WO_3$ dans le domaine des potentiels positifs et cependant la courbe (3) de B, montre la disparition de l'inhibition de la réduction de $Ce^{IV+}$ témoignant du découvrement de l'électrode en $WO_3$ par dissolution chimique de cet oxyde. Dans les conditions très lentes de polarisation de l'électrode de tungstène ($1{,}66.10^{-3}$V.sec$^{-1}$) il apparaît, après formation de $WO_3$,

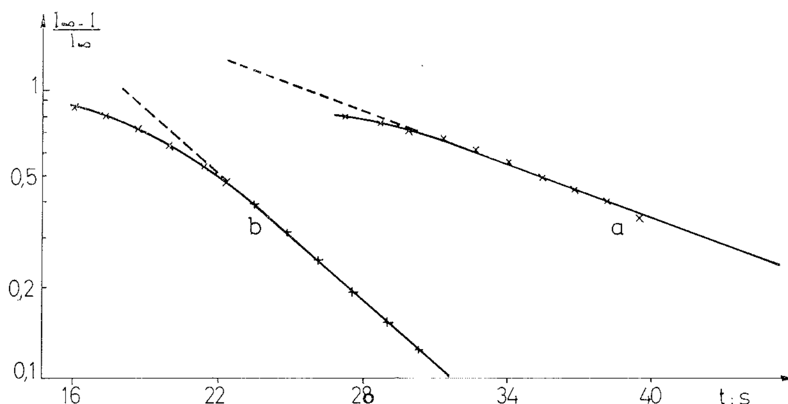



Fig. 2. — Représentation de l'évolution des taux de recouvrement de l'électrode de tungstène orientée (110) en fonction du temps lors de la dissolution chimique de $WO_3$.
(*a*) en régime ininterrompu de polarisation;
(*b*) après arrêt à la borne positive du cycle de polarisation.

un courant de compensation de cette dissolution comme le laisse prévoir la théorie de la chrono-ampérométrie à variation linéaire de potentiel (2), qui est indépendant de la concentration des ions $Ce^{IV+}$. Ceci montre que ces ions n'ont pas d'influence sur la dissolution de $WO_3$, la littérature n'indiquant d'ailleurs pas l'existence de complexe entre les ions cériques et le trioxyde de tungstène.

La courbe (3) sera donc caractéristique de la cinétique de dissolution de $WO_3$. Si l'on considère que la vitesse de dissolution de cet oxyde est du premier ordre par rapport au taux de recouvrement θ on écrira en notant $k$ la constante de vitesse de cette réaction :

$$-\frac{d\theta}{dt} = k\theta. \tag{4}$$

En prenant les conditions aux limites suivantes : à $t = \infty$, $\theta = 0$ il viendra en remplaçant (3) dans (4) :

$$\frac{I_{\theta=0} - I_\theta}{I_{\theta=0}} = \exp\frac{k\,E}{v}, \tag{5}$$

où $v$ est la vitesse d'exploration en potentiel E. Si cette exploration est effectuée depuis les potentiels positifs vers les potentiels négatifs on écrira $E = E_0 - vt$ où $t$ désigne le temps et $E_0$ le potentiel le plus positif du domaine de polarisation. En prenant pour référence $E_0$ on posera $E_0 = 0$.

L'expression (5) montre que le graphe $\text{Log}\,(I_{\theta=0} - I_\theta)/I_{\theta=0}|E/v$ est une droite permettant de déterminer $k$ pourvu que, dans les conditions expérimentales la vitesse de reformation de l'oxyde soit négligeable devant sa vitesse de dissolution. La figure 2 montre les résultats obtenus pour deux régimes de polarisation différents : la courbe *a* correspond à une exploration ininterrompue en potentiel à $1{,}82.10^{-2}\,V.sec^{-1}$, la courbe *b* a été tracée après arrêt à la borne anodique du domaine d'exploration, montrant une dissolution plus rapide du trioxyde : en effet $k_a = 8{,}5.10^{-2}\,s^{-1}$ et $k_b = 1{,}7.10^{-1}\,s^{-1}$. Cette augmentation

de la vitesse de dissolution peut être due à une destructuration superficielle de l'électrode pendant l'arrêt anodique, qui écartant les atomes de tungstène de leur position d'équilibre à la surface du monocristal facilite cette dissolution.

(*) Séance du 13 novembre 1974.

(1) A. M. Baticle, P. Vennereau et J. Vernières, Communication à la 21e réunion du C.I.T.C.E., 28 septembre 1970, Prague.

(2) A. M. Baticle, R. Rudelle, D. Schuhmann, P. Vennereau et J. Vernières, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 27.

(3) A. M. Baticle, R. Rudelle, P. Vennereau et J. Vernières, *J. Electroanal. Chem.*, 45, 1973, p. 439.

*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et étude des propriétés d'échange et de conductivité des produits de réaction du soufre avec des quinones polynucléaires.* Note (*) de MM. **Jacques Gal**, **Roger Vallot**, **Liang Tsé Yu** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du soufre en fusion sur les quinones polynucléaires conduit à des produits polymères insolubles en milieu aqueux et dotés de propriétés d'échange rédox, et pour certains d'entre eux d'une conductivité électronique de l'ordre de $10^{-3}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

L'action du soufre fondu sur les dérivés aromatiques polynucléaires conduit à la formation de produits polymères conjugués dont certains sont connus sous la dénomination de colorants au soufre ([1]).

Les données disponibles par ailleurs ([1]) ainsi que celles provenant d'une étude préliminaire ([2]) montrent que ces produits peuvent présenter des conductivités électroniques relativement élevées, pouvant atteindre $10^{-4}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Nous avons donc engagé une étude systématique des composés obtenus par action du soufre en fusion sur la chloranile, la 1.4 naphtoquinone, l'anthraquinone et la 1.5 dihydroxy-anthraquinone.

La présente Note a pour but de décrire l'essentiel des résultats acquis au cours de cette étude.

Les polymères sulfurés conjugués étudiés ont été obtenus par chauffage à des températures comprises entre 280 et 400°C de mélanges de soufre et de composé aromatique dans des proportions variant entre 4 et 12 at/g de soufre par mole de composé aromatique.

La réaction qui se produit après fusion des deux constituants du mélange se traduit par un dégagement de $S_2Cl_2$ dans le cas de la chloranile, et de $H_2S$ dans tous les autres cas. Le chauffage est maintenu pendant 7 à 8 h, temps nécessaire pour obtenir la cessation de tous dégagements gazeux.

Lorsque la réaction est terminée, le produit formé est broyé, puis lavé par du benzène ou du toluène, dans un appareil de Soxhlet jusqu'à élimination complète des produits formés solubles et des réactifs qui n'ont pas réagi.

TABLEAU I

*Formule brute moyenne fournie par l'analyse élémentaire de plusieurs échantillons provenant de plusieurs préparations identiques*

| Monomère | Rapport : S/monomère | Température de synthèse (°C) 280 | 350 |
|---|---|---|---|
| Chloranile | 4 | $(C_6O_{1,95}Cl_{1,15}S_{1,10})_n$ | $(C_6O_{1,65}Cl_{1,10}S_{1,55})_n$ |
| | 8 | $(C_6O_{1,85}Cl_{1,35}S_{1,90})_n$ | $(C_6O_{1,65}Cl_{1,05}S_{2,00})_n$ |
| 1.4 naphtoquinone | 8 | $(C_{10}H_4O_{1,60}S_{1,50})_n$ | $(C_{10}H_{2,60}O_{1,40}S_{3,30})_n$ |
| Anthraquinone | 8 | – | $(C_{14}H_{2,65}O_{1,10}S_{5,45})_n$ |
| 1.5 dihydroxy-anthraquinone | 8 | – | $(C_{14}H_{0,55}O_{2,70}S_{4,85})_n$ |

Après ce lavage, le matériau est alors conservé sur $P_2O_5$ anhydre en vue d'étude et traitements physicochimiques ultérieurs, ou pour être soumis à l'analyse élémentaire.

Les produits ainsi obtenus se présentent sous forme de poudres noires infusibles et insolubles dans les solvants organiques usuels.

Les mesures de conductivité ont été effectuées, lorsque le polymère est frittable par pression à froid, sur des pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, selon la technique utilisée par ailleurs pour les polyanilines et polypyrroles (2). Lorsque le poly-

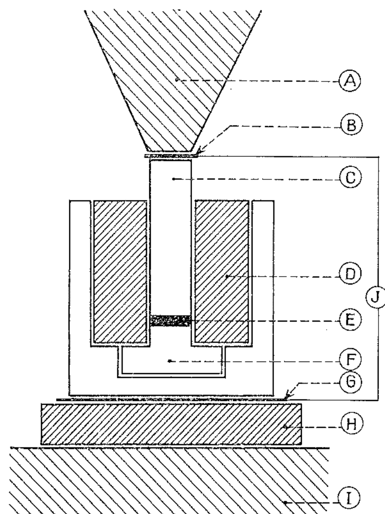



Fig. 1

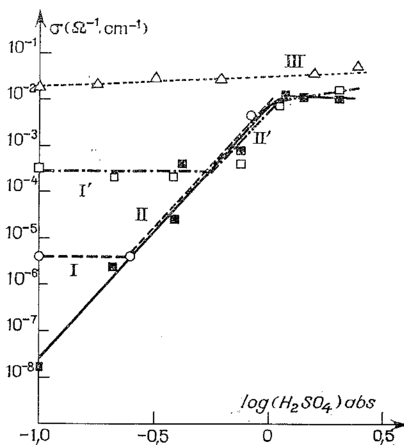



Fig. 2

Fig. 1. — Dispositif de mesure de conductivité sous pression destiné pour les matériaux pulvérulents non frittables.

A, cône répartiteur de pression; B, armature de contact; C, piston jouant le rôle d'électrode; D, gaine isolante en bakélite; E, polymère compacté; F, contre-piston jouant le rôle de deuxième électrode; G, armature de contact; H, plaque isolante en bakélite; I, plateau de la presse hydraulique; J, conductimètre.

Fig. 2. — Influence de la présence d'acide sulfurique sur la conductivité de polymères sulfurés conjugués quinoniques.

△ Polymère d'anthraquinone.
□ Polymère de 1.5 dihydroxy-anthraquinone.
○ Polymère de 1.4 naphtaquinone.
■ Polymère de chloranile.

mère n'est pas pastillable le dispositif illustré par la figure 1 permettant des mesures sous pression a été utilisé.

Sur le tableau I se trouvent rassemblées les formules brutes moyennes fournies par l'analyse élémentaire.

L'ensemble des résultats expérimentaux conduit, quant à la structure des polymères sulfurés conjugués, aux conclusions suivantes :

— les polymères sont constitués d'une part, de groupes provenant de la quinone de départ, et d'autre part, de groupes provenant de cette quinone modifiée par substitution d'un ou des deux carbonyles par un atome de soufre;

— ces groupes sont liés les uns aux autres, soit par des ponts de type monosulfure, soit par des ponts de type monosulfure adjacents, formant avec les carbones des cycles aromatiques des cycles de type thianthrène. En présence d'un excès de soufre initial, des ponts de type polysulfure peuvent également intervenir;

— les chaînes ainsi formées peuvent en outre être reliées latéralement par des ponts de type polysulfure.

Ces polymères sulfurés conjugués ne présentent pas de propriétés hydrophiles notables, mais mis en contact de solutions acides, ils peuvent en retenir des quantités allant

TABLEAU II

*Conductivité à 25° des polymères sulfurés conjugués bruts de lavage*

| Quinone de départ | Température de synthèse (°C) | Taux de soufre dans le mélange réactionnel | Conductivité du polymère obtenu ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| Chloranile | 280 | 4 | $< 10^{-8}$ |
| | | 8 | » |
| | | 12 | » |
| | 350 | 4 | » |
| | | 8 | » |
| | | 12 | » |
| 1.4 naphtoquinone | 280 | 4 | – |
| | | 8 | – |
| | 350 | 4 | $1,5.10^{-5}$ |
| | | 8 | $1,2.10^{-4}$ |
| Anthraquinone | 350 | 8 | $1,8.10^{-1}$ |
| 1.5 dihydroxy-anthraquinone | 300 | 6 | $3.10^{-2}$ |
| | | 6 | $0,8.10^{-2}$ (*) |
| | | 8 | $3.10^{-2}$ (*) |
| | 350 | 8 | $1.10^{-1}$ (*) |
| | 400 | 6 | $4,5.10^{-2}$ (*) |

(*) Valeurs obtenues pour des polymères bruts de préparation, donc non lavés. Elles sont environ quatre fois supérieures aux valeurs obtenues pour un polymère lavé.

jusqu'à 2 méq/g pour une solution 3,6 N. En outre, ils peuvent être réduits et oxydés réversiblement par voie électrochimique à l'état solide, les potentiels rédox à pH 0 mesurés par relevé des courbes intensité/potentiel étant compris entre 0,05 et 0,40 V/ENH, la capacité oxydante d'électrodes solides constituées de pastilles des matériaux en question mesurée par coulométrie intensiostatique pouvant atteindre 200 C/g de polymère.

La conductivité de ces polymères bruts de lavage mesurée sous faible champ (< 200 mV/cm) est de nature non ionique. Elle dépend de la nature de la quinone monomère ainsi que des conditions de synthèse (tableau II). Une conductivité ionique se superpose à la conductivité électronique dans le cas des polymères ayant fixé de l'acide et peut devenir prépondérante lorsque la quantité d'acide fixé est importante et la conductivité électronique du polymère faible (*fig.* 2).

*En conclusion*, les produits de polycondensation du soufre et de diverses quinones constituent donc, après les polyanilines et les polypyrroles, un nouvel exemple de polymères conjugués, dotés de conductivité élevée et de propriétés d'échange d'électron. Ils diffèrent cependant sensiblement des polymères précédemment étudiés par leurs très faibles propriétés hydrophiles ainsi que par l'absence de propriétés acide-base à l'état oxydé.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) H. Akamatu et H. Inokuchi, *Symp. Elec. Cond.*, in *Organic Solids Interscience*, 1961, p. 277.
(2) F. Boissins, J. Gal, O. Yovanovitch, L. T. Yu et R. Buvet, Résultats non publiés.
(3) M. Doriomedoff, F. H. Hautière, R. de Surville, L. T. Yu et R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1055.

*Laboratoire d'Énergétique électrochimique,*
*Centre Multidisciplinaire,*
*avenue du Général-de-Gaulle,*
94000 *Créteil.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Analyse du déclin de l'anisotropie de la fluorescence émise par un fluorophore inséré dans une chaîne de polystyrène.* Note (*)

de MM. **Bernard Valeur** et **Lucien Monnerie**, présentée par M. Georges Champetier.

La fonction d'autocorrélation d'orientation d'une liaison d'une chaîne macromoléculaire a été calculée en considérant deux ensembles de mouvements élémentaires correspondant les uns à une diffusion d'orientation, les autres à une perte d'orientation. Les courbes de déclin de l'anisotropie de fluorescence obtenues dans des mélanges de solvants de différentes viscosités sont compatibles avec l'expression théorique proposée.

Nous avons montré récemment ([1]) que pour une chaîne inscrite dans un réseau tétraédrique et soumise à des mouvements à trois et quatre liaisons, la fonction de corrélation d'orientation des liaisons satisfaisait à une équation différentielle du type diffusion avec perte.

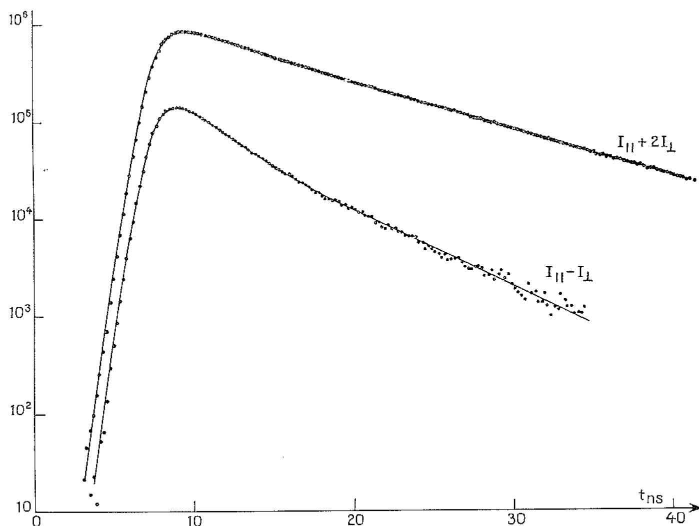



Fig. 1. — Courbes expérimentales (points) pour une solution de polystyrène dans un mélange acétate d'éthyle-tripropionine (viscosité : 1,5 cp), et courbes (trait continu) représentant la convolution de la somme d'exponentielles avec le flash.

Une extension de la théorie à d'autres types de mouvements élémentaires peut être faite. En effet, il est possible de classer ces mouvements en deux catégories selon qu'ils entraînent une diffusion de l'orientation d'une liaison le long de la chaîne [exemple : saut à trois liaisons, mouvement du « crankshaft » de Schatzki ([2])] ou une perte d'orientation [exemple : saut à quatre liaisons, mouvement à six liaisons proposé par Pechhold ([3])]. Par analogie avec l'équation obtenue dans le cas des sauts à trois et quatre liaisons, la fonction de corrélation générale de ces mouvements satisfait à l'équation

$$(1) \qquad \frac{\partial Q_m}{\partial t} = \left(\sum_i \alpha_i W_i - \sum_j \beta_j W'_j\right) \frac{\partial^2 Q_m}{\partial m^2} - \left(\sum_j \gamma_j W'_j\right) Q_m,$$

où les $W_i$ désignent les fréquences des mouvements entraînant une diffusion d'orientation, et les $W'_j$ celles des mouvements s'accompagnant d'une perte d'orientation; $\alpha_i$, $\beta_j$, $\gamma_j$ sont des coefficients numériques.

En posant

$$A = \sum_i \alpha_i W_i - \sum \beta_j W'_j,$$

$$B = \sum_i \gamma_j W'_j,$$

la résolution de l'équation (1) conduit à l'expression

$$Q_m(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi A t}} \exp(-B t) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\mu^2}{4 A t}\right) \varphi(|m-\mu|)\, d\mu,$$

dans laquelle $\varphi(|m|)$ représente la fonction de corrélation initiale qui dépend de la structure conformationnelle de la chaîne. Avec l'hypothèse que celle-ci a une allure de type exponentiel $[\exp(-\gamma |m|)]$, la fonction d'autocorrélation s'écrit :

$$(2) \qquad Q_0(t) = M_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \exp\left(\frac{t}{\rho}\right) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\rho}}.$$

Le temps de relaxation $\theta = 1/B$ traduit l'efficacité de la perte d'orientation des liaisons, alors que le temps de relaxation $\rho = 1/\gamma^2 A$ reflète la rapidité de la diffusion d'orientation le long de la chaîne.

Application a la technique de polarisation de fluorescence. — La relation (2) permet d'exprimer l'anisotropie instantanée d'émission [(4), (5)] d'un fluorophore inséré dans la chaîne

$$(3) \qquad r(t) = r_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \exp\left(\frac{t}{\rho}\right) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\rho}},$$

ainsi que l'anisotropie moyenne $\bar{r}$ :

$$(4) \qquad \frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{r_0}\left[1 + \frac{\tau}{\theta} + \sqrt{\frac{\tau}{\rho}\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)}\right],$$

où $r_0$ et $\tau$ sont respectivement l'anisotropie fondamentale et la durée de vie du fluorophore.

Mesure du déclin de l'anisotropie d'un fluorophore inséré dans une chaîne de polystyrène. — Le polymère étudié est un polystyrène de masse $\overline{M}_v = 57\,000$, contenant un noyau anthracène inséré dans la chaîne; la synthèse a été décrite dans un article précédent (6).

Les composantes $I_{\parallel}(t)$ et $I_{\perp}(t)$ de la fluorescence ont été enregistrées par la méthode du photo-électron unique dans des mélanges d'acétate d'éthyle et de tripropionine (tripropionate de glycérol) à 25°C. Un exemple des courbes $I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)$ et $I_{\parallel}(t) + 2\, I_{\perp}(t)$ est donné sur la figure 1.

La déconvolution de ces courbes par rapport au flash, ainsi que l'ajustement numérique à l'aide d'une somme d'exponentielles, ont été réalisés par la méthode des fonctions modulatrices [7]. A partir des constantes de temps et des amplitudes des exponentielles obtenues, il est possible de construire les courbes représentatives de l'anisotropie d'émission (*fig.* 2) :

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2\,I_{\perp}(t)},$$

sans postuler *a priori* sa forme théorique.

Compte tenu de la précision de la déconvolution et du bruit qui entâche les courbes expérimentales, nous avons représenté sur la figure 2, les résultats par une zone hachurée

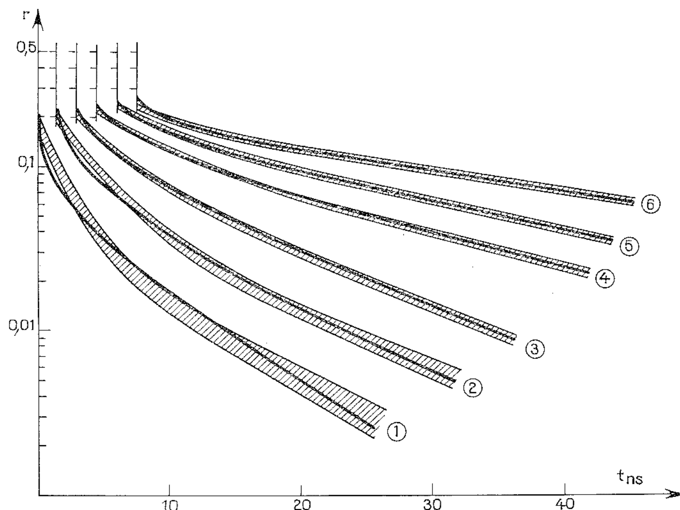



Fig. 2. — Évolution de l'anisotropie au cours du temps dans divers mélanges acétate d'éthyle-tripropionine. Les courbes théoriques sont tracées en trait gras. Pour permettre un meilleur examen, les courbes ont été décalées de 1,5 ns.

| Courbes n°... | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Viscosité (cp)....... | 0,43 | 0,89 | 1,50 | 2,88 | 4,35 | 7,47 |

correspondant à l'intervalle de confiance; en outre les fonctions du type (3) donnant le meilleur accord, ont été tracées en trait gras.

Bien qu'un écart aux temps très courts soit observé, surtout pour les faibles viscosités, les courbes obtenues semblent compatibles avec une relation du type (3).

Afin de nous assurer que le terme préexponentiel figurant dans cette expression n'est pas dû à une diffusion rotationnelle de l'ensemble de la macromolécule, nous avons calculé le temps de relaxation correspondant, à l'aide de la relation [8] :

$$\tau_D = \frac{1}{6\,D_r} = \frac{2\,M\,\eta_0\,[\eta]}{3\,RT}.$$

Sa valeur est de 120 ns pour le polymère considéré en solution dans l'acétate d'éthyle, alors que pour ce même système, $\theta$ est seulement de l'ordre de 10 ns.

L'évolution des temps de relaxation θ et ρ, ainsi que du temps de relaxation moyen, en fonction de la viscosité, sera discutée en détail ultérieurement.

(*) Séance du 25 novembre 1974.

(1) B. Valeur, L. Monnerie et J. P. Jarry, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 589; B. Valeur, J. P. Jarry, F. Geny et L. Monnerie, *J. Polym. Sci.* (sous presse).
(2) T. F. Schatzki, *Polymer Preprints*, 6, 1965, p. 646.
(3) W. Pechhold, S. Blasenbrey et S. Woerner, *Kolloid Z. Z. Polymere*, 189, 1963, p. 14.
(4) A. Jablonski, *Z. Naturforschung*, 16 *a*, 1961, p. 1.
(5) T. Tao, *Biopolymers*, 8, 1969, p. 609.
(6) B. Valeur, P. Rempp et L. Monnerie, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1009.
(7) B. Valeur et J. Moirez, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 500.
(8) J. Riseman et J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 442.

*Laboratoire de Physicochimie Structurale*
*et Macromoléculaire associé au C. N. R. S.,*
*École Supérieure de Physique*
*et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris,*
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition thermique de* $Fe_2F_5$, $7H_2O$.

Note (*) de M^me **Pierrette Charpin** et M. **Yves Macheteau**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons caractérisé par analyse chimique et diffraction des rayons X, le dihydrate $Fe_2F_5$, $2H_2O$ et le monohydrate $Fe_2F_5$, $H_2O$, obtenus par décomposition thermique de l'heptahydrate sous azote sec entre 110 et 300°C.

Brauer et Eichner [1] ont signalé la préparation à partir de $Fe_2F_5$, 7 $H_2O$, obtenu par Weinland et Köppen [2], du trihydrate $Fe_2F_5$, 3 $H_2O$ et du fluorure mixte anhydre $Fe_2F_5$.

Nous avons suivi par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, la décomposition sous gaz inerte de $Fe_2F_5$, 7 $H_2O$, préparé selon la méthode de Weinland. Celle-ci est marquée par une première étape correspondant à la perte de cinq molécules d'eau (perte observée 27,1 ± 0,2 % pour une perte de poids calculée de 27,0 %) accompagnant un pic endothermique à (110° ± 1)°C (*fig.*).

Les analyses chimiques portant sur le fluor [méthode de Greenhalgh et Riley [3]] et sur le fer (spectrophotométrie après réduction de l'ion ferrique), et relativement à cette phase de déshydratation partielle conduisent aux résultats suivants.

TABLEAU I

| | Fe (%) | F (%) | $H_2O$ (%) (par différence) |
|---|---|---|---|
| Teneurs calculées pour $Fe_2F_5$, $2H_2O$......... | 46,02 | 39,14 | 14,83 |
| Teneurs trouvées.......................... | 45,7±0,5 | 39,4±1,5 | 14,90±2 |
| Teneurs calculées pour $Fe_2F_5$, $3H_2O$........ | 42,84 | 36,44 | 20,71 |

Le sous-hydrate obtenu est donc le dihydrate $Fe_2F_5$, 2 $H_2O$ contrairement aux travaux déjà cités; son diagramme Debye et Scherrer, obtenu avec le rayonnement $K_\alpha$ du cobalt est donné dans le tableau ci-dessous (tableau II).

TABLEAU II

| 2 θ (°C) | *d* (Å) | Int | 2 θ (°C) | *d* (Å) | Int |
|---|---|---|---|---|---|
| 18,20 | 5,65 | F | 45,20 | 2,327 | f |
| 20,75 | 4,97 | m | 48,00 | 2,199 | f |
| 27,40 | 3,78 | ff | 49,40 | 2,140 | f |
| 28,25 | 3,66 | m | 49,80 | 2,124 | mf |
| 31,20 | 3,32 | ff | 50,30 | 2,104 | ff |
| 32,00 | 3,24 | ff | 53,70 | 1,980 | ff |
| 32,70 | 3,18 | m | 54,30 | 1,960 | ff |
| 33,30 | 3,12 | m | 56,45 | 1,891 | mf |
| 33,80 | 3,08 | mF | 57,25 | 1,867 | mf |
| 36,75 | 2,838 | m | 58,40 | 1,833 | m |
| 38,40 | 2,720 | ff | 58,62 | 1,809 | ff |
| 43,40 | 2,419 | ff | 60,70 | 1,770 | mf |
| 44,05 | 2,385 | ff | | | |

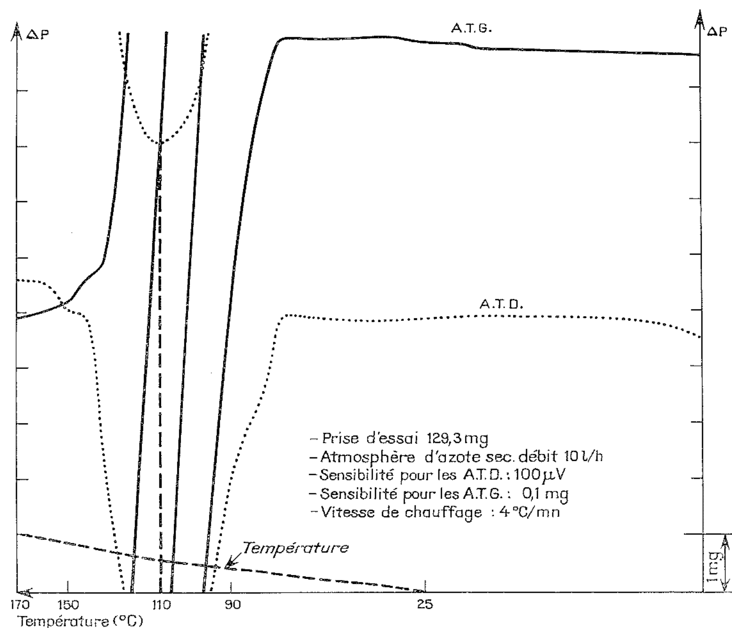
Si la déshydratation est poursuivie, l'échantillon étant maintenu à la température de 170°C pendant environ 3 h, une nouvelle phase apparaît : la perte de poids totale correspond alors à six molécules d'eau (perte mesurée 31,8 ± 0,2 % pour une perte calculée de 32,4 %). La phase ainsi obtenue est encore présente lorsque la déshydratation est effectuée à une température supérieure (170-295°C); elle est alors toujours accompagnée de $FeF_3$, $H_2O$ (4) et $FeF_2$. Son diagramme Debye Scherrer (Co $K_\alpha$) est donné dans le tableau ci-après (tableau III).

TABLEAU III

| 2 θ (°C) (obs) | 2 θ (°C) (calc) | *d* (Å) (obs) | *h k l* | Int |
|---|---|---|---|---|
| 17,25 | 17,22 | 5,97 | 1 1 1 | FF |
| 33,30 | 33,32 | 3,12 | 3 1 1 | F |
| 34,90 | 34,85 | 2,985 | 2 2 2 | F |
| 50,10 | 50,11 | 2,114 | 4 2 2 | m |
| 53,35 | 53,38 | 1,994 | 5 1 1<br>3 3 3 | m |
| 58,60 | 58,56 | 1,829 | 4 4 0 | mF |
| 61,40 | 61,52 | 1,753 | 5 3 1 | m |
| 66,30 | 66,29 | 1,637 | 6 2 0 | f |
| 68,90 | 69,07 | 1,582 | 5 3 3 | mf |
| 70,10 | 69,98 | 1,559 | 6 2 2 | m |
| 73,60 | 73,59 | 1,494 | 4 4 4 | f |
| 76,25 | 76,25 | 1,450 | 5 5 1<br>7 1 1 | m |
| 83,20 | 83,22 | 1,348 | 5 5 3<br>7 3 1 | mf |
| 87,70 | 87,52 | 1,292 | 8 0 0 | f |
| 94,50 | 94,38 | 1,219 | 6 6 0<br>8 2 2 | f |
| 97,90 | 97,82 | 1,187 | 6 6 2 | f |
| 101,35 | 101,29 | 1,157 | 8 4 0 | f |
| 103,90 | 103,93 | 1,137 | 9 1 1<br>7 5 3 | f |
| 111,20 | 111,12 | 1,085 | 9 3 1 | f |
| 115,90 | 115,79 | 1,056 | 8 4 4 | ff |
| 118,75 | 118,68 | 1,040 | 9 3 3<br>7 7 1<br>7 5 5 | f |
| 127,00 | 126,83 | 1,000 | 9 5 1<br>7 7 3 | f |
| 127,90 | 127,91 | 0,9963 | 10 2 2<br>6 6 6 | f |
| 136,00 | 135,98 | 0,9654 | 9 5 3 | f |

Ce diagramme a été indexé dans une maille cubique à faces centrées dont le paramètre a été affiné grâce au programme d'affinement statistique de Tournarie (5) soit $a = 10{,}353$ Å ± 0,002.

Les extinctions et intensités observées sont en accord avec une structure de type pyrochlore; toutefois la densité observée (3,20) qui amènerait à placer 9,5 molécules de $Fe_2F_5$, $H_2O$ ne permet pas de décrire simplement la structure.

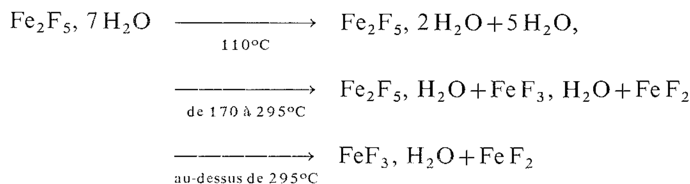



ATD-ATG sur $Fe_2F_5.7H_2O$.

A des températures supérieures à 295°C, la déshydratation conduit à des mélanges de $FeF_3$, $H_2O$ et $FeF_2$.

Le tableau IV résume les résultats obtenus pour la décomposition thermique de $Fe_2F_5$, $7\,H_2O$.

TABLEAU IV



$$Fe_2F_5, 7\,H_2O \xrightarrow[110°C]{} Fe_2F_5, 2\,H_2O + 5\,H_2O,$$

$$\xrightarrow[\text{de 170 à 295°C}]{} Fe_2F_5, H_2O + FeF_3, H_2O + FeF_2$$

$$\xrightarrow[\text{au-dessus de 295°C}]{} FeF_3, H_2O + FeF_2$$

Ainsi, il n'est pas possible dans ces conditions de préparer $Fe_2F_5$ anhydre, la dissociation $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ intervenant avant que la déshydratation soit totale.

(*) Séance du 4 novembre 1974.

(1) G. Brauer et M. Eichner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 296, 1958, p. 13-19.
(2) R. Weinland et O. Köppen, *Z. anorg. Chem.*, 22, 1899, p. 266.
(3) R. Greenhalgh et J. R. Riley, *Ann. Chem. Acta*, 25, 1961, p. 178-188.
(4) Y. Macheteau et P. Charpin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 443.
(5) M. Tournarie, (*a*) *Actes du 4e Congrès international de Cybernétique*, Namur, 1964; (*b*) *Actes du Colloque sur les Calculs cristallographiques*, Grenoble, 1965.

*Centre d'Études Nucléaires de Saclay,*
*Service de Chimie Physique*
*et Département de Génie Isotopique,*
B. p. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le mécanisme de formation de lysinoalanine de la laine.* Note (*) de MM. **Constantin Touloupis** et **Aeneas Vassiliadis**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le présent travail on étudie la formation de lysinoalanine (LAL) de la laine par traitement avec du carbonate de sodium, ou du tripolyphosphate de sodium, tétrapyrophosphate de potassium et phosphate de sodium.

Une partie de notre travail nous amène à des soupçons en ce qui concerne la formation de LAL par une réaction de β-élimination. Par contre, devrait être plus probable la réaction de substitution favorisée dans les solvants de grande polarité en présence des réactifs de faible nucléophilie.

La lysinoalanine ($N^{\varepsilon}$-(DL-2-amino-2-carboxyethyl)-L-lysine), dénommée ici LAL, a été isolée pour la première fois en 1964 par Patchornic et Sokolovsky [1] à partir de *s*-dimitrophénylribonucléase après un traitement alcalin. Ces auteurs ont soutenu que sa formation était due à la réaction du groupe ε-amino de la lysine avec le groupement déhydroalanine.

Presque en même temps Bohak [2] a confirmé, d'une part, la formation de LAL par traitement alcalin d'autres protéines et d'autre part, a réussi à synthétiser ce nouvel aminoacide à partir de $N_{\alpha}$-carbobenzyloxy-L-lysine et de N-phénylacétyldéhydroalanine.

Dans la même année Ziegler [2] a annoncé la formation de LAL par un traitement alcalin de la laine. C'est lui qui a admis que la déhydroalanine est formée à partir soit de cystine soit de sérine.

TABLEAU I

*Influence du réactif et de sa concentration sur la quantité de LAL de la laine après un traitement à 75°C pendant 1 h*

| Concentration de la solution (mmole/l) | pH de la solution | Quantité de LAL de la laine (μmole/g) | Réactif |
|---|---|---|---|
| 10 | 10,00 | 43 | $Na_2CO_3$ |
| 20 | 10,25 | 70 | |
| 30 | 10,45 | 93 | |
| 40 | 10,65 | 109 | |
| 50 | 10,85 | 118 | |
| 10 | 9,10 | 3,2 | $Na_5P_3O_{10}$ |
| 20 | 9,25 | 5,6 | |
| 30 | 9,45 | 6,7 | |
| 40 | 9,50 | 7,2 | |
| 50 | 9,50 | 7,35 | |
| 10 | 9,80 | 6,9 | $K_4P_2O_7$ |
| 20 | 10,10 | 10,1 | |
| 30 | 10,70 | 11,9 | |
| 40 | 10,85 | 12,7 | |
| 50 | 10,95 | 12,9 | |
| 10 | 10,45 | 9,3 | $Na_3PO_4$ |
| 20 | 11,20 | 20 | |
| 30 | 11,30 | 29,5 | |
| 40 | 11,45 | 37 | |
| 50 | 11,50 | 42 | |

La possibilité ainsi que la probabilité de formation de LAL à partir de cystine ou bien de sérine ont été l'objet d'une série de publications [(4)-(9)]. Il semble que les deux hypothèses sont probables, parce que la déhydroalanine peut se former à partir de cystine ou de sérine par un mécanisme de β-élimination.

Dans le présent travail, dont la partie expérimentale sera publiée par ailleurs, a été étudiée la formation de LAL de la laine par traitement avec du carbonate de sodium, ou du tripolyphosphate de sodium, tétrapyrophosphate de potassium et phosphate de sodium. Une partie de notre travail nous amène à des soupçons en ce qui concerne la formation de LAL par une réaction d'élimination.

TABLEAU II

*Influence du réactif et du temps de traitement sur la quantité de LAL de la laine à* 75°C et pH 9,4.

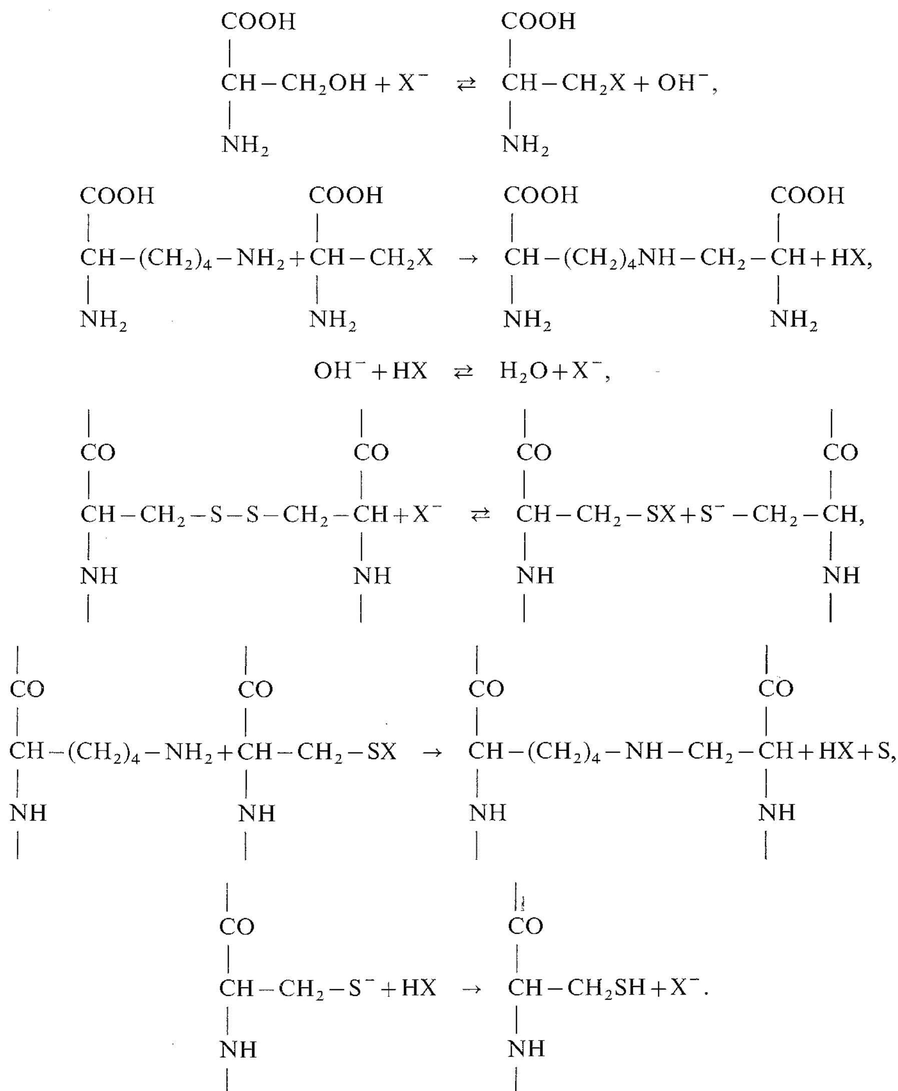
| Réactif et sa concentration | Temps de traitement (h) | pH de la solution après le traitement | Quantité de LAL de la laine (μmole/g) |
|---|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ 1 mmole/l......... | 0,5 | 9,15 | 4,30 |
| | 1,0 | 9,10 | 6,40 |
| | 1,5 | 9,05 | 8,60 |
| | 2,0 | 8,90 | 10,70 |
| | 2,5 | 8,80 | 15,00 |
| $Na_5P_3O_{10}$ 20 mmoles/l....... | 0,5 | 9,10 | 2,10 |
| | 1,0 | 9,00 | 6,40 |
| | 1,5 | 8,90 | 10,70 |
| | 2,0 | 8,85 | 17,20 |
| | 2,5 | 8,75 | 21,50 |
| $K_4P_2O_7$ 3 mmoles/l........ | 0,5 | 9,20 | 2,10 |
| | 1,0 | 9,05 | 6,40 |
| | 1,5 | 8,95 | 12,90 |
| | 2,0 | 8,90 | 21,50 |
| | 2,5 | 8,80 | 30,00 |
| $Na_3PO_4$ 1,2 mmole/l........ | 0,5 | 8,95 | 12,90 |
| | 1,0 | 8,80 | 21,50 |
| | 1,5 | 8,75 | 32,20 |
| | 2,0 | 8,60 | 38,60 |
| | 2,5 | 8,40 | 53,60 |

S'il s'agissait d'une β-élimination il faudrait que la réaction dépende du pH de la solution dans laquelle nous traitons la laine. Cela est vrai dans le cas de la série des sels polyphosphates (tableau I) car les ions hydroxyle qui se trouvent dans la solution et qui sont fortement nucléophiles prendront certainement part à la réaction, parce que la réaction d'élimination est favorisée par l'effet de concentrations élevées de bases fortes.

Cependant la comparaison entre les sels polyphosphates et le carbonate de sodium (tableau II) nous amène à admettre que les réactifs étudiés ne doivent pas réagir seulement comme bases, ce qui n'est pas tout à fait en rapport avec le pH de la solution, mais réagir

aussi avec leurs propres anions. Dans ce cas, nous pouvons expliquer les différents comportements des réactifs du fait de la nucléophilie différente de leurs anions bien que celle-ci ne soit pas très grande.

Cependant la réaction d'élimination aura lieu de préférence dans des solvants de faible polarité et par l'effet des grandes concentrations de bases fortes. Dans notre cas, le solvant étant l'eau, qui possède une grande polarité et l'anion une base faible, la réaction d'élimination ne devrait pas normalement s'effectuer.




Par contre, devrait être plus probable la réaction de substitution favorisée dans les solvants de grande polarité en présence des réactifs de faible nucléophilité; ceci serait

possible si la formation de LAL a lieu à partir de lysine et d'un produit de substitution de la sérine ou bien de la cystine sous l'effet d'anion du réactif, comme nous pouvons le voir dans les réactions (schéma).

La substitution du groupement hydroxyle de la sérine n'a pas été observée dans l'aminoacide libre, mais le comportement dans le cas des protéines peut être différent. Cependant la rupture de la cystine par substitution à l'aide d'un réactif nucléophile est possible et a été observée plusieurs fois [10] et par conséquent on ne peut pas écarter la possibilité de formation de LAL par substitution.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) A. Patchornic et M. Sokolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1860.
(2) Z. Bohak, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 2878.
(3) K. Ziegler, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, PC 2713, Cirtel, Paris, 2, 1965, p. 403.
(4) P. Mellet et O. A. Swanepoel, *Naturwiss*, 52, 1965, p. 495.
(5) M. Sotiriou-Provata et A. Vassiliadis, *Text. Res. J.*, 36, 1966, p. 1031.
(6) A. Robson et Z. H. Zaidi, *J. Text. Inst.*, 58, 1967, p. T 267.
(7) P. Mellet, *Text. Res. J.*, 39, 1968, p. 977.
(8) M. J. Williams et P. Mellet, *Text. Res. J.*, 39, 1969, p. 789.
(9) Ch. Ebert, *Colloid. Polymer Sci.*, 252, 1974, p. 100.
(10) A. Vassiliadis, *Text. Res. J.*, 33, 1963, p. 376.

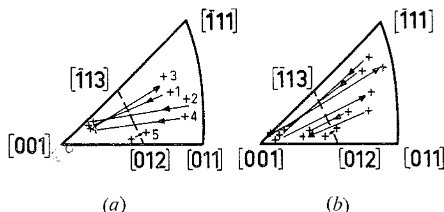
*Laboratoire de Chimie industrielle*
*de l'Université d'Athènes,*
13 *a, rue Navarinou,*
*Athènes* (144),
*Grèce.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de macles de croissance lors de la recristallisation du fer de haute pureté.* Note (*) de Mme **Micheline Viltange**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'apparition de macles lors de la croissance de monocristaux est plus fréquente dans le fer de zone fondue que dans un fer pur commercial. Le maclage par rapport à l'axe [111] se rencontre dans 40 % des cas. Par ailleurs, l'axe de croissance tend à se rapprocher de [001] ce qui est conforme aux caractéristiques géométriques du système de maclage observé de façon prépondérante.

La préparation de monocristaux de fer de haute pureté par la méthode de l'écrouissage critique peut être effectuée avec (1) ou sans (2) carburation intermédiaire. Pour obtenir des monocristaux d'orientation déterminée à l'avance, on applique à un fer commercial, fer OH, (3) la technique utilisée dans le cas de l'aluminium (4). Elle consiste à former par recuit dynamique partiel un monocristal de quelques centimètres de long en tête d'un barreau polycristallin faiblement écroui. Une flexion est effectuée dans la portion polycristalline. Son angle est tel que, lorsque le cristal progresse au cours d'un recuit total ultérieur, une direction cristallographique choisie devient parallèle à l'axe de l'échantillon. Cela implique une croissance sur des distances importantes sans apparition de nouveaux germes. Nous avons voulu appliquer ce principe au fer de zone fondue (ZF). Nous exposons ici quelques observations relatives aux orientations des cristaux apparaissant dans le fer OH et le fer de zone fondue.




(*a*) (*b*)

Fig. 1. — Projection stéréographique de l'axe des cristaux. Déplacement par maclage $M_1$.
(*a*) Cas observés expérimentalement; (*b*) Cas étudiés théoriquement.

La formation d'un premier monocristal est suivie de l'apparition de nouvelles germinations dans les parties rectilignes des barreaux de ZF. Pour onze recuits partiels et onze recuits totaux, le nombre moyen de nouvelles germinations par centimètre est $G_{m(ZF)} = 0{,}20$. Il augmente un peu quand on exclut de ce calcul trois monocristaux qui atteignirent au recuit total une longueur nettement supérieure à la moyenne, jusqu'à 7,5 cm : $G'_{m(ZF)} = 0{,}25$. Dans le cas du Fe OH, on trouve : $G_{m(OH)} = 0{,}26$ (huit observations en recuit partiel et quatre en recuit total). Aux points de flexion, il est toujours apparu un nouveau cristal (six cas en ZF et trois en fer OH).

Les germinations correspondent souvent à l'apparition de cristaux en macles avec ceux dont ils sont issus. Si G′ est le nombre de germinations et M le nombre de macles, on a $M/G'_{(ZF)} = 0,6$ après le recuit partiel et 0,55 après le recuit total des cristaux rectilignes courts. Pour le fer OH, les valeurs correspondantes de $M/G_{(OH)}$ sont 0 et 0,25. A la flexion, $M/G_{(ZF)}$ est au plus égal à 0,66 et $M/G_{(OH)} = 0$. Le rôle important des impuretés sur la recristallisation du fer ([1]) ne semble donc pas intervenir ici sur la probabilité d'apparition de nouveaux germes mais plutôt sur la proportion des macles.

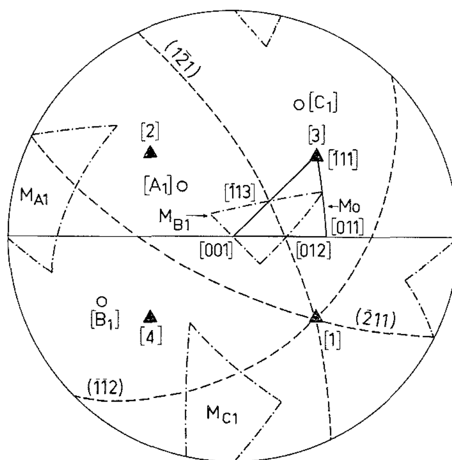



Fig. 2. — Transformation du triangle stéréographique standard ($M_0$) par maclage $M_1$ par rapport aux plans ($\bar{1}\bar{1}2$), ($1\bar{2}1$) et ($\bar{2}11$) dont les normales sont respectivement [$A_1$], [$B_1$] et [$C_1$].

Dans les métaux cubiques centrés, les macles sont caractérisées par les directions et plans de maclage ⟨ 111 ⟩ et { 112 }. D'après les notations de Jaoul ([5]) soient $M_{A1}$, $M_{B1}$ et $M_{C1}$ les trois macles, de même orientation, correspondant au système $M_1$ et définies par : [111] et ($\bar{1}\bar{1}2$), ($1\bar{2}1$) et ($\bar{2}11$). Les macles $M_2$, $M_3$ et $M_4$ sont définies par les axes [$\bar{1}\bar{1}1$], [$\bar{1}11$] et [$1\bar{1}1$]. Nous avons observé que le maclage selon $M_1$ était prépondérant en ZF : cinq macles $M_1$ pour deux $M_2$, trois $M_3$ et deux $M_4$. En fer OH, une macle $M_1$ et une macle $M_3$ ont seulement été observées.

TABLEAU

*Déplacement de l'axe des monocristaux maclés (cas expérimentaux)*

| | Distance du cristal d'origine à [001] (°) | Distance du cristal maclé selon $M_1$ à [001] (°) | Somme (°) |
|---|---|---|---|
| (1) Fe ZF........ | 39 | 9 à 10 | 48 à 49 |
| (2) Fe ZF........ | 43 | 11 | 54 |
| (3) Fe ZF........ | 10 | 40 | 50 |
| (4) Fe ZF........ | 40 | 13 | 53 |
| (5) Fe OH....... | 22 | 27 | 49 |

L'axe du cristal maclé selon $M_1$ ou bien se rapproche beaucoup de [001] ou bien s'en éloigne beaucoup (*fig.* 1 *a*). La somme des distances angulaires à [001] de l'axe de chaque monocristal et de sa macle est comprise entre 48 et 54° (tableau).

On obtient encore les mêmes valeurs quand on détermine l'orientation des macles du type $M_1$ qui peuvent théoriquement se former à partir de cristaux de diverses orientations (*fig.* 1 *b*). Elles constituent une condition nécessaire mais non suffisante de maclage selon $M_1$ : on peut aussi les obtenir soit par un autre système (cas d'un cristal d'axe proche de [001] maclé selon $M_3$) soit par germination sans maclage : l'axe de l'éprouvette présente une orientation proche de celle de la macle $M_1$, mais les projections stéréographiques ne sont superposables qu'à une rotation près (trois cas observés avec rapprochement de [001]).

Considérons le triangle stéréographique central [001]-[011]-[$\bar{1}$11] ou ($M_0$) et ses trois triangles transformés dans le système $M_1$ (*fig.* 2) :$M_0$ est partagé en deux domaines par la portion du plan de maclage (1$\bar{2}$1) comprise entre les deux axes [012] et [$\bar{1}$13], communs à $M_0$ et $M_{B1}$ : tout cristal ayant son axe situé dans un domaine aura une macle $M_1$ d'axe situé dans l'autre. Leur frontière commune constitue un lieu d'invariance. La surface du quadrilatère [012]-[011]-[$\bar{1}$11]-[$\bar{1}$13] étant approximativement égale aux trois quarts de la surface du triangle $M_0$, statistiquement, on doit observer le rapprochement vers [001] de l'axe des cristaux maclés trois fois sur quatre. Ces considérations, purement géométriques et indépendantes de la pureté du fer, expliquent ainsi que [001] soit une direction privilégiée dans le maclage $M_1$. Pour les maclages $M_2$, $M_3$ et $M_4$ il n'a pas été trouvé de direction privilégiée.

L'apparition de nouveaux cristaux au cours de la croissance s'accompagne souvent d'un rapprochement de l'axe de l'éprouvette vers [001], dans de nombreux cas par maclage $M_1$. Des cristaux orientés très près de cette direction s'obtiennent aussi dès le début de la recristallisation. Ils se développent alors sur des longueurs supérieures à la moyenne : 7 cm au lieu de 4. Il a déjà été montré [6] que la fréquence d'existence de macles semblait être fonction de l'orientation du cristal principal. Nos résultats peuvent s'interpréter en admettant que la vitesse de recristallisation dans la direction [001] est la plus grande, ce qui implique une sélection des germes au cours de la croissance du monocristal et favorise $M_1$ quand il y a maclage.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) J. Talbot, C. de Beaulieu et G. Chaudron, *Rev. Métall.*, 51, 1954, p. 839.
(2) A. M. Wache et A. Serreau, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1470.
(3) J. Daniel, *Rapport de stage, Centre d'Études de Chimie métallurgique*, 1972.
(4) J. Montuelle, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris 1958, (n° d'ordre 576).
(5) B. Jaoul, *Étude de la plasticité et application aux métaux*, Dunod, Paris, 1965, p. 261.
(6) P. Lehr, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris 1957.

*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres haute résolution de composés mésomorphes en phase orientée.* Note (*) de M. **Bernard Clin**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La résonance magnétique nucléaire du carbone-13 permet d'obtenir des spectres haute résolution des phases orientées de composés mésomorphes : des informations relatives à leurs conformations peuvent s'en déduire.

Il est bien connu que la RMN protonique des cristaux liquides ne fournit aucun résultat exploitable pour l'étude de leurs propriétés. Ceci est dû au très grand élargissement et à la très grande complexité des spectres obtenus, en raison de l'existence de couplages directs entre noyaux voisins dont seule la réorientation dans l'état liquide isotrope annule les effets

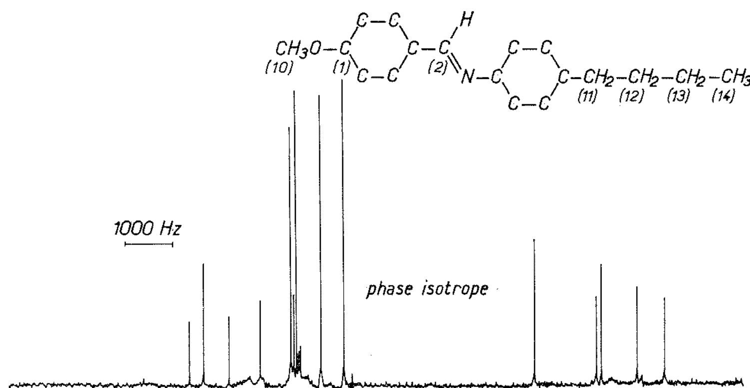



Fig. A

Il nous est donc apparu que l'étude de la résonance du $^{13}C$, dont la dilution isotopique rend inobservables ces couplages, pourrait être une méthode de choix pour l'observation, à une échelle atomique, des effets orientationnels des phases mésomorphes.

Il était en effet évident qu'une étude de type classique, faisant intervenir une élimination par irradiation stochastique des couplages entre protons et carbones, devrait conduire à des résultats très simples à interpréter. La seule modification à apporter par rapport à une expérience classique consistait en un élargissement de ce domaine d'irradiation, de façon à rendre efficace le découplage dans l'ensemble du domaine de résonance protonique.

Conditions expérimentales. — De façon à pouvoir confronter nos résultats expérimentaux avec des grandeurs obtenues par d'autres techniques sur le même composé, nous avons porté notre choix sur le (*p*-(*p*'méthoxy-benzylidène) butylaniline) ou MBBA déjà très étudié dans notre laboratoire.

L'échantillon que nous avons utilisé avait été synthétisé dans notre laboratoire, et son point de clarification était supérieur à 45°C. Nous l'avons néanmoins dégazé de façon à pouvoir effectuer par la suite des mesures de relaxation.

Enfin, nous avons introduit sous atmosphère d'azote du benzène deutérié en référence externe, de façon à ne pas altérer la phase mésomorphe.

Nous avons alors réalisé des mesures de RMN avec notre spectromètre à impulsions fonctionnant à 67,88 MHz pour le $^{13}C$, en utilisant un découplage stochastique dans le domaine de la résonance des protons, d'une largeur supérieure à 12 000 Hz.

Ces conditions entraînant un échauffement très sensible de l'échantillon, nous avons accumulé les spectres en prenant un temps de répétition (15 s) trente fois supérieur à la durée du découplage (0,5 s). L'ensemble de nos expériences a été réalisé dans des conditions rigoureusement identiques.

RÉSULTATS. — Nous présentons sur la figure ci-contre un spectre réalisé dans les conditions décrites ci-dessus, à une température supérieure à celle du point de clarification

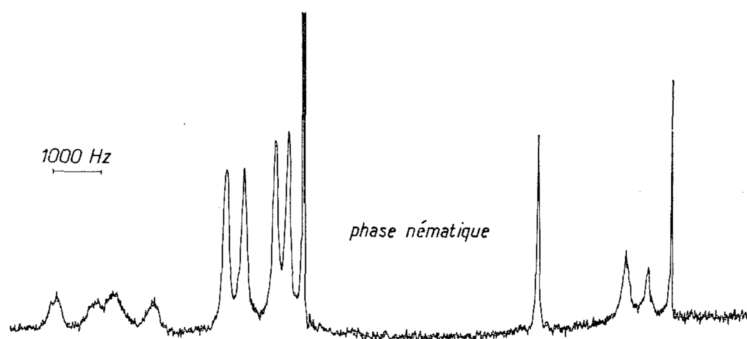



Fig. B

(> 45°C), et un spectre enregistré à une température inférieure à ce point (35°C). Sur cette figure, nous avons porté le squelette de la molécule de MBBA avec une numérotation des atomes de carbone correspondant à leur ordre d'apparition depuis les champs faibles, vers les champs forts, dans l'état liquide isotrope.

Ces spectres sont comparables à ceux que Pines et Chang ([1]) viennent d'obtenir sur un spectromètre expérimental disposant d'unités très particulières.

Les courbes de variation des déplacements chimiques de ces atomes que nous avons obtenues en fonction de la température sont identiques à celles décrites par Pines et Chang ([1]) sauf pour le carbone $C_2$ (C—H entre les deux cycles benzéniques) pour lequel nous n'avons pu faire un pointé précis. En effet, la résonance de ce noyau apparaît avec nos conditions expérimentales sous la forme d'une raie très large (environ $10.10^{-6}$) qui se déplace dans la même zone que le carbone $C_4$.

INTERPRÉTATION. — Le phénomène le plus important, observable en fonction de la température, est le déplacement chimique des noyaux de carbone aromatiques de la phase nématique. Nos études antérieures sur les effets d'aromaticité nous ont permis d'exclure *a priori* une explication liée à une contribution intermoléculaire, ainsi qu'une contribution non négligeable du terme d'anisotropie magnétique moléculaire. Dans ces conditions, les courbes de variation des déplacements chimiques sont paramétrables en faisant intervenir exclusivement l'anisotropie du tenseur d'écran ([2]) pondérée par le facteur d'ordre.

Les déplacements observés correspondent à une réorientation préférentielle des molécules de MBBA dans le sens du champ.

Cette interprétation étant acquise, on ne peut rendre compte des effets observés sur le groupement methoxy qu'en admettant que son orientation moyenne correspond à un angle θ tel que le facteur $(1-3\cos^2\theta)$ s'annule. Ceci a été confirmé par Pines et Chang qui admettent pour un tel groupement une anisotropie de la constante d'écran d'environ $60.10^{-6}$ (1).

L'interprétation des effets observés sur le groupement $CH_3$ de l'extrémité butyle est plus délicate car l'anisotropie de la constante d'écran est vraisemblablement de l'ordre de $10.10^{-6}$. Néanmoins, le comportement de la raie correspondant à ce groupement tend à confirmer une orientation comparable à celle du radical methoxy. Cette remarque, alliée au fait que les transitions des groupes $CH_2$ subissent des déplacements chimiques vers les champs forts, semble indiquer une configuration étendue de la chaîne aliphatique dans une direction proche de celle du directeur.

Conclusion. — *En conclusion*, nos travaux confirment pleinement ceux que viennent d'effectuer Pines et Chang. En outre, nous pensons pouvoir en tirer un renseignement complémentaire quant à la configuration de la chaîne qui serait étendue. Nous complétons ce travail par l'étude des temps de relaxation des divers carbones en fonction de la température. Comme il est alors nécessaire de connaître la température de l'échantillon pendant des temps très longs et dans des conditions variées, nous avons mis au point une méthode fondée sur une régulation du champ à partir d'une raie de référence sensible aux variations de température.

Nous pensons, par ailleurs, compléter nos travaux par des mesures du paramètre d'ordre effectuées en comparant les spectres obtenus respectivement sur des échantillons cylindriques orientés dans le sens du champ électro-magnétique et perpendiculairement.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) A. Pines et J. J. Chang, *Phys. Rev.*, A, 10, n° 3, 1974, p. 946.

(2) A. Pines, M. G. Gibby et J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, 56, n° 4, 1972, p. 1776; A. Pines, M. G. Gibby et J. S. Waugh, *Chem. Phys. Lett.*, 15, 1972, p. 373; S. Pausak, A. Pines et J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, 59, n° 2, 1973, p. 591.

*Centre de Recherches Paul Pascal,*
*Domaine universitaire,*
33405 *Talence.*

CATALYSE. — *Sur une méthode rapide et sensible de mesure de la dispersion du platine supporté.* Note (*) de MM. **Can Hoang-Van**, **Pierre Albert Compagnon** et **Stanislas Jean Teichner**, présentée par M. Georges Champetier.

Les catalyseurs au platine supporté, préalablement réduits ou ayant chimisorbé de l'hydrogène, peuvent être débarrassés de ce gaz avant la détermination de leur aire métallique par adsorption de l'hydrogène en chromatographie pulsée. Trois à six injections successives d'oxygène à 200°C permettent d'obtenir une surface de platine décontaminée. Ces conditions expérimentales étant très éloignées de l'équilibre d'adsorption de l'oxygène sur le platine, ce gaz réagit très rapidement avec l'hydrogène chimisorbé à la surface du métal pour former de l'eau.

Nous avons précédemment mis au point une méthode de détermination de l'aire métallique des catalyseurs au platine supporté faisant appel à la chromatographie pulsée [([1a]), ([1b])]. Elle consistait à mesurer la quantité d'hydrogène irréversiblement fixé sur le platine à 200° C en envoyant sur le catalyseur, préalablement réduit à 500° C et décontaminé dans un courant d'azote, des doses successives d'hydrogène de volume connu. La sensibilité de la méthode a été considérablement améliorée par l'emploi d'un mélange à 5,7 % d'hydrogène dans l'azote au lieu de l'hydrogène pur. Il a été ainsi possible de mesurer l'aire métallique des catalyseurs contenant de 0,6 à 5 % de platine avec des prises d'essai de l'ordre de quelques centaines de milligrammes [([1a]), ([1b])]. Les résultats obtenus par cette méthode ont été entièrement confirmés par ceux obtenus à partir de l'adsorption de CO, de la microscopie électronique et de la diffusion centrale des rayons X [([1a],) ([1b]), ([1c])].

Cependant, la méthode de chimisorption directe de l'hydrogène nécessite au préalable un nettoyage parfait de la surface du platine de toutes traces d'hydrogène. Ceci peut être réalisé par des traitements thermiques sous courant d'azote ou sous vide de longue durée (15 h et plus) et à hautes températures (vers 500°C). Outre le fait que de tels traitements entraînent une perte appréciable de temps, ils apportent un risque de frittage des particules métalliques alors qu'une bonne dispersion du platine est recherchée.

De plus, lorsque le nettoyage est effectué en dynamique sous un courant de gaz inerte (azote), l'accumulation à la surface du catalyseur des traces d'impuretés contenues dans le gaz est susceptible de fausser les mesures de chimisorption de l'hydrogène. Pour pallier ces inconvénients, nous avons appliqué dans ce travail une méthode qui permet de nettoyer rapidement la surface du platine réduit ou ayant déjà adsorbé de l'hydrogène, par quelques injections successives d'oxygène pur à 200°C sur le catalyseur. La chimisorption de l'hydrogène, en vue de la détermination de la surface métallique, est ensuite effectuée selon la méthode déjà décrite [([1a]), ([1b])].

L'alumine amorphe, support du platine, a été élaborée en milieu aqueux et présente une surface spécifique de l'ordre de 130 $m^2/g$ ([1d]). Elle a été imprégnée par une solution aqueuse d'acide chloroplatinique. Après séchage sous pression réduite ($10^{-3}$ Torr) à 100°C pendant 16 h, le catalyseur est réduit dans un courant d'hydrogène à 500°C pendant 3 h [([1b]), ([1e])]. Le dosage du platine a été effectué par colorimétrie du complexe stanneux jaune ([2]). Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'aide d'un appareillage décrit par ailleurs [([1a]), ([1b])]. Il s'agit d'un montage, totalement exempt de graisse, permettant de réduire *in situ* le catalyseur sous un courant d'hydrogène, d'effectuer les opérations de nettoyage de la surface du catalyseur et d'injecter ensuite, grâce à une vanne rotative

à six voies à siège de « téflon », un volume connu du mélange hydrogène-azote (à 5,7 % d'hydrogène) contenu dans la boucle d'injection (2,23 $cm^3$). Le gaz porteur est l'azote (débit 50 $cm^3$/mn) et le détecteur est constitué par un catharomètre à quatre filaments (« Intersmat » IGC 15). La surface des pics chromatographiques est déterminée à l'aide d'un intégrateur « Tacussel » IG 3 A.

Les gaz utilisés, fournis par la Société l'Air Liquide, sont très purs. Le gaz vecteur est de l'azote U dont la teneur en eau est inférieure à 5 v. p. m. Il est purifié par passage à travers d'un piège contenant un catalyseur à base de cuivre supporté qui retient les traces d'oxygène, puis sur une colonne de tamis moléculaire 5 A qui élimine les traces de vapeur d'eau. L'oxygène et l'hydrogène sont de qualité N 55 (99,9995 %).

Les résultats obtenus pour trois échantillons de platine-alumine amorphe contenant respectivement 2,8; 2; et 0,6 % de platine sont consignés dans le tableau suivant. Dans les conditions expérimentales choisies, le support d'alumine n'adsorbe ni l'oxygène, ni l'hydrogène.

| % Pt | Traitements (*) thermiques | Quantité d'$H_2$ ads. irrév. à 200°C (µ.moles/g catal.) | Dispersion (H/Pt) |
|---|---|---|---|
| 2,8 ............ | A | 33,6 | 0,47 |
| | B | 33,7 | 0,47 |
| 2 ............ | A | 30,2 | 0,59 |
| | B | 29,7 | 0,58 |
| 0,6 ............ | A | 13,5 | 0,88 |
| | C | 12,7 | 0,83 |

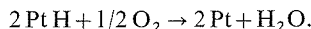
(*) A (traitement conventionnel) : réduction du catalyseur à 500°C dans un courant d'hydrogène (3 l/h) pendant 3 h puis traitement dans un courant d'azote (3 l/h) durant 16 h à la même température.

B (nouvelle méthode) : après le traitement A et adsorption d'hydrogène à 200°C, trois à six injections d'oxygène pur, chacune de 0,72 ou de 2,23 $cm^3$, sont envoyées à 200°C avant une nouvelle adsorption d'hydrogène à la même température.

C [nouvelle méthode appliquée immédiatement après réduction du catalyseur à 500°C (3 h)] : la température de l'échantillon est abaissée à 200°C et des injections d'oxygène pur sont envoyées avant l'absorption d'hydrogène (le chauffage dans l'azote à 500°C pendant 16 h étant supprimé dans ce cas).

Les quantités d'hydrogène adsorbées irréversiblement à 200°C, mesurées après injection d'oxygène pur (traitements B et C), ne dépendent pas du nombre d'injections d'oxygène (3 à 6), de l'intervalle de temps (2 à 10 mn) séparant ces injections, du volume de la boucle d'injection (0,72 ou 2,23 $cm^3$) et du temps séparant la dernière injection d'oxygène de la première injection d'hydrogène (5 à 10 mn). De plus, les quantités d'hydrogène adsorbé par le platine sont identiques pour plusieurs cycles de traitement $O_2$-adsorption $H_2$.

Il apparaît clairement de ces résultats que, dans les conditions très éloignées de la réalisation de l'équilibre d'adsorption d'oxygène telles que celles qui sont adoptées dans ce travail, ce gaz ne s'adsorbe par irréversiblement à 200° C sur le platine ayant préalablement chimisorbé de l'hydrogène, mais réagit rapidement pour former de l'eau :



$$2\,PtH + 1/2\,O_2 \rightarrow 2\,Pt + H_2O.$$

En revanche, lorsqu'un courant d'oxygène pur est introduit en continu sur l'échantillon au lieu de quelques injections, ce gaz s'adsorbe en partie irréversiblement sur le platine

car la quantité d'hydrogène consommé par la suite (après l'envoi pulsé à 200°C de l'hydrogène à 5,7 % dans l'azote pour la détermination de la surface métallique) est de deux à quatre fois plus importante que toutes celles indiquées dans le tableau précédent. Cette quantité d'hydrogène consommé à 200°C varie avec la durée de contact de l'oxygène. avec l'échantillon et avec l'intervalle de temps qui sépare l'arrêt du courant d'oxygène, (remplacé alors par un courant d'azote) et la première injection d'hydrogène. De plus, elle dépend de la pression partielle de l'oxygène car elle est nettement plus faible lorsqu'un courant à 2,7 % d'oxygène dans l'azote est utilisé au lieu de l'oxygène pur. La méthode de mesure de l'aire du platine par titrage oxygène-hydrogène préconisée par Benson et Boudart ([3]) ne peut donc pas être appliquée dans les conditions choisies pour ce travail.

*En conclusion*, l'emploi des injections limitées d'oxygène à 200°C permet un nettoyage convenable et rapide de la surface du platine de tout hydrogène fixé au préalable avant la mesure de l'aire métallique par chimisorption irréversible de l'hydrogène à 200°C. Cette méthode conduit à un gain de temps appréciable (l'étape de chauffage à 500°C dans l'azote pendant 16 h [([1a]), ([1b])] étant supprimée) tout en évitant le risque de frittage éventuel du platine et de pollution du catalyseur qu'entraînerait un chauffage de longue durée et à haute température dans une atmosphère de gaz inerte.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

([1]) (*a*) P. A. Compagnon, C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse); (*b*) P. A. Compagnon, *Thèse de Spécialité de chimie*, n° 222, Lyon, 1973; (*c*) A. Renouprez, C. Hoang-Van et P. A. Compagnon, *J. Catal.* (sous presse); (*d*) C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1498; (*e*) C. Hoang-Van, P. A. Compagnon et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1226.

([2]) F. B. Sandell, *Colorimetric determination of traces of metals*, Interscience Publishers, New York, 1959.

([3]) J. E. Benson et M. Boudart, *J. Catal.*, 4, 1965, p. 704.

*Institut de Recherches sur la Catalyse*
*(C. N. R. S.)*,
39, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne*

et

*Université Claude Bernard*,
*Lyon I*,
*Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique chimiques*,
43, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne*.

CATALYSE. — *Sur quelques caractères particuliers de l'adsorboluminescence de l'oxyde de thorium.* Note (*) de MM. **Théodore Wolkenstein** et **Bernard Claudel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les caractéristiques du phénomène d'adsorboluminescence observées par des auteurs russes et français diffèrent en trois points : spectre de la lumière émise, variation avec le temps de l'intensité lumineuse et valeur de cette intensité à l'équilibre d'adsorption-désorption. On montre que ces différences s'interprètent comme relevant de cas particuliers de la théorie générale de l'adsorboluminescence.

On désigne par « adsorboluminescence » le phénomène d'émission de lumière lors de l'adsorption de certains gaz sur certains solides, phénomène mis en évidence pour la première fois par Roginskii et coll. en 1966 ([1]). Depuis cette date, l'étude de l'adsorboluminescence a été poursuivie sur un certain nombre de systèmes adsorbat-adsorbant par des chercheurs russes [([2]) à ([5])], et entreprise, essentiellement sur le système oxygène-thorine par l'un de nous et coll. [([6]), ([7]), ([8])]. La comparaison des résultats obtenus par les écoles russe et française met en évidence des divergences portant sur trois points :

1° Selon les auteurs russes, le spectre de l'adsorboluminescence coïncide avec celui de la photoluminescence : il dépend, non de la nature de l'adsorbat, mais uniquement de celle de l'adsorbant. D'après les auteurs français, les deux spectres sont distincts.

2° Les auteurs russes trouvent que la cinétique de l'adsorboluminescence obéit à la loi hyperbolique

$$I = \frac{A}{t + t_0}. \quad (1)$$

(où I est l'intensité de la lumière émise; $t$, le temps; A et $t_0$ deux paramètres), alors que les auteurs français observent, en fonction du mode de préparation de l'adsorbant, soit la loi précédente, soit la loi en puissance ([9]) :

$$I = \frac{B}{t^p} \qquad (0 < p < 1). \quad (2)$$

Cette relation (2) a également été observée par des auteurs belges ([10]) lors de l'adsorption d'oxygène sur la magnésie.

3° Les auteurs russes vérifient la relation

$$I = \alpha \frac{dN}{dt} \quad (3)$$

liant l'intensité lumineuse I au nombre N de particules adsorbées par unité de surface de l'adsorbant. Il en résulte que lorsque l'équilibre d'adsorption-désorption est réalisé, I s'annule. Cette conclusion est contredite par les auteurs français, selon lesquels l'intensité de l'adsorboluminescence ne s'annule pas alors que le gain de poids dû à l'adsorption n'est plus décelable par une microbalance sensible au dixième de microgramme. Le but de la présente Note est d'interpréter ces divergences.

1° Considérons la figure, qui représente le schéma des bandes d'énergie d'un semi-conducteur supposé de type $n$, où se trouvent le niveau donneur D, le niveau A de l'activateur de la photoluminescence, le niveau R de la particule adsorbée, supposée acceptrice (molécule ou atome d'oxygène). Le remplissage de ce dernier niveau peut se faire par la voie des transitions électroniques 1+2, dont on suppose que seule 2 est radiative, ou par la voie de la transition 3, supposée radiative. On peut penser que les auteurs russes avaient affaire à la première voie, qui fait intervenir l'activateur A du solide, alors que les auteurs français avaient affaire à la deuxième voie, qui fait intervenir le niveau R de l'espèce chimisorbée. D'où la différence des spectres émis.

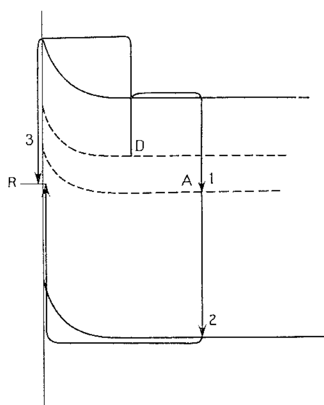



Schéma des bandes d'énergie d'un semi-conducteur $n$ et des transitions électroniques pouvant donner lieu à une émission de luminescence.

2° Deux des nombreuses lois empiriques trouvées pour la cinétique de la chimisorption sont d'une part la loi de Roginskii-Zeldovich (également dite d'Elovich) ([11]) :

$$N = \beta \ln\left(1+\frac{t}{t_0}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{dN}{dt} = \frac{\beta}{t+t_0} \tag{4}$$

et d'autre part la loi de Bangham ([12]) :

$$N = \gamma t^n \quad \text{ou} \quad \frac{dN}{dt} = \frac{\gamma}{t^p} \quad (p = 1-n). \tag{5}$$

Pour un adsorbat accepteur :

$$N = N^0 + N^-, \tag{6}$$

$N^0$ et $N^-$ étant les concentrations superficielles des espèces respectivement neutre et chargée. Comme

$$I = \alpha \frac{dN^-}{dt}, \tag{7}$$

on aura, en supposant $dN^0/dt \ll dN^-/dt$ :

$$I = \alpha \frac{dN}{dt} = \frac{A}{t+t_0},$$

dans le cas où la relation (4) est valable, et

$$I = \alpha \frac{dN}{dt} = \frac{B}{t^p}$$

dans le cas où la relation (5) s'applique. On peut supposer que le premier cas est réalisé dans les expériences des auteurs russes, alors que les auteurs français sont en présence de l'un ou l'autre cas, selon l'évolution antérieure de la surface adsorbante.

3° Si $\tau$, $\tau^0$, $\tau^-$ désignent les durées de vie des particules dans les états adsorbé, neutre et chargé respectivement, la théorie électronique de la chimisorption permet d'obtenir les relations [(13), (14)] :

$$(8) \qquad \begin{cases} N^0 = N^0_\infty \left[1 - \exp\left(-\dfrac{t}{\tau}\right)\right] \\ N^- = N^-_\infty \left[1 - \exp\left(-\dfrac{t}{\tau}\right)\right] \end{cases} \qquad \text{quand} \quad \tau^- \ll \tau^0 \ll \tau$$

et

$$(9) \qquad \begin{cases} N^0 = N^0_\infty \left[1 - \exp\left(-\dfrac{t}{\tau}\right)\right] \\ N^- = \dfrac{N^-_\infty}{\tau^-} \left\{\tau^- \left[1 - \exp\left(-\dfrac{t}{\tau^-}\right)\right] - \tau \left[1 - \exp\left(-\dfrac{t}{\tau}\right)\right]\right\} \end{cases} \qquad \text{quand} \quad \tau \ll \tau^- \ll \tau^0.$$

Dans le cas des relations (8), quand $t \to \infty$, c'est-à-dire quand on tend vers l'équilibre, $I \to 0$. Dans le cas des relations (9), pour des temps $t$ suffisamment grands, mais restant compris dans l'intervalle : $\tau \ll t \ll \tau^-$,

$$I(t) = \alpha \frac{N^-_\infty}{\tau^-},$$

cette valeur étant non nulle. On interprète donc la divergence entre les travaux [(1)-(5)] d'une part et les travaux [(6)-(9)] d'autre part en supposant que les relations (8) s'appliquent aux premiers, et les relations (9) aux seconds.

Finalement, les résultats obtenus par les deux groupes de recherches s'interprètent comme étant des cas particuliers de la théorie générale de l'adsorboluminescence donnée dans (5).

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) Y. N. Rufov, A. A. Kadushin et S. Z. Roginskii, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 171, 1966, p. 905

(2) S. Z. Roginskii, *Phénomènes électroniques dans la chimisorption et la catalyse sur les semi-conducteurs* p. 212, Walter de Gruyter éd., 1969.

(3) S. Z. Roginskii et Y. N. Rufov, *Kinetika i Kataliz*, 11, 1970, p. 383.

(4) T. T. Wolkenstein, V. A. Sokolov, G. P. Peka, V. V. Styrov et V. V. Malakhov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Fiz., 37, 1973, p. 855.

(5) T. T. Wolkenstein, V. A. Sokolov, L. P. Popov et V. V. Styrov, *Kinetika i Kataliz*, 15, 1974, p. 1250.

(6) M. Breysse, L. Faure, B. Claudel et J. Veron, *Progress in vacuum microbalance techniques*, 2, p. 229, Heyden éd., 1973.

(7) M. Breysse, L. Faure, B. Claudel et J. Veron, *Le vide*, 28, 1973, p. 72.
(8) M. Breysse, L. Faure, B. Claudel et H. Latreille, *Photo-effects in adsorbed species*, Cambridge, 1974.
(9) R. J. J. Williams, Résultats non publiés.
(10) R. Rose et G. Offergeld, *Electron. Fis. Apl.*, 16, 1973.
(11) S. Z. Roginskii et J. Zeldovich, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1, 1934, p. 554 et 595.
(12) D. H. Bangham et F. P. Bart, *Proc. Roy. Soc.*, A 105, 1924, p. 481.
(13) T. T. Wolkenstein et O. Peshev, *Kinetika i Kataliz*, 6, 1965, p. 95; T. T. Wolkenstein et O. Peshev, *J. Catalysis*, 4, 1965, p. 301.
(14) T. T. Wolkenstein, *Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs*, Nauka éd., 1973.

T. W. :
*Place Vosstaniya*, 1, *App.* 186,
*Moscou*, D 242,
*U. R. S. S.*;

B. C. :
*Institut de Recherches sur la Catalyse*,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
F-69626 *Villeurbanne*.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Étude thermodynamique de la transition ferroélectrique-paraélectrique de* $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$. Note (*) de M. **Jean Ravez**, Mlle **Annie Perron**, MM. **Guy Chanussot** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Une étude thermodynamique de la transition ferroélectrique-paraélectrique de $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$ a été réalisée. La transition ferroélectrique-paraélectrique est du second ordre. La variation de la fonction de Gibbs avec la température a été déterminée.

Le niobate de baryum-strontium $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$ appartient à la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ appelée communément « banastron » [(1), (2)]. Les monocristaux correspondants possèdent la structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » et présentent des propriétés intéressantes en électrooptique et en pyroélectricité [(3), (4), (5), (6)]. La phase stable à 300 K est ferroélectrique (P 4 *b m*); il existe deux variétés paraélectriques (P $\bar{4}$ *b* 2 et P 4/*m b m*) (7).

Nous nous sommes proposé ici d'appliquer à $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$ la théorie thermodynamique de la ferroélectricité établie par A. F. Devonshire en vue de déterminer l'ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique [(8), (9)].

La phase paraélectrique de plus haute symétrie cristallise avec le groupe ponctuel 4/*m m m*. La fonction élastique de Gibbs, à contrainte nulle, s'exprime à l'aide de la relation :

(1)
$$\begin{aligned}\Delta G_1 = {} & \frac{1}{2}\chi'_{f_1}(P_1^2+P_2^2)+\frac{1}{2}\chi'_{f_3}P_3^2+\frac{1}{4}\xi'_{11}(P_1^4+P_2^4)+\frac{1}{4}\xi'_{33}P_3^4\\ & +\frac{1}{2}\xi'_{13}(P_1^2P_3^2+P_2^2P_3^2)+\frac{1}{2}\xi'_{12}P_1^2P_2^2+\frac{1}{6}\zeta'_{111}(P_1^6+P_2^6)\\ & +\frac{1}{6}\zeta'_{333}P_3^6+\frac{1}{2}\zeta'_{112}[P_1^2(P_2^4+P_3^4)+P_2^2(P_1^4+P_3^4)+P_3^2(P_1^4+P_2^4)]\\ & +\frac{1}{2}\zeta'^{\,2}_{123}P_1^2P_2^2P_3^2+\ldots\end{aligned}$$

dans laquelle $P_1$, $P_2$ et $P_3$ sont les polarisations suivant les axes O*x*, O*y* et O*z*; tous les coefficients sont indépendants de la température sauf $\chi'_{f_1}$ et $\chi'_{f_3}$ (8).

Dans l'état ferroélectrique l'axe polaire est dirigé suivant O*z*. La dérivée de $\Delta G_1$ par rapport à $P_3$ donne la valeur du champ électrique E :

$$E=\frac{\delta(\Delta G_1)}{\delta P_3}=\chi'_{f_3}P_3+\xi'_{33}P_3^3+\zeta'_{333}P_3^5.$$

A champ nul la valeur de $P_3$ correspond à la polarisation spontanée :

$$\zeta'_{333}P_s^4+\xi'_{33}P_s^2+\chi'_{f_3}=0.$$

Le coefficient $\chi'_{f_3}$ étant relié à la température par la relation :

$$\chi'_{f_3}=\chi'_{fo_3}(T-T_f),$$

l'expression précédente devient

$$(2) \qquad \zeta'_{333}\,P_s^4+\xi'_{33}\,P_s^2+\chi'_{fo_3}(T-T_f)=0$$

($T_f$ est la température de Curie-Weiss).

Les valeurs de $\chi'_{fo_3}$ et de $T_f$ peuvent être déterminées à partir des courbes de variation de $\varepsilon'_r$ en fonction de la température (l'échantillon utilisé est un monocristal de dimensions $4{,}1 \times 3{,}9 \times 1{,}9$ mm suivant les axes O$x$, O$y$ et O$z$ respectivement). Dans la direction O$z$, $\varepsilon'_{r_3}$ varie brutalement pour atteindre à la température de Curie ($T_C = 326 \pm 2$ K) la valeur $\varepsilon'_{r_3(\max)} = 24\,700$. Par contre $\varepsilon'_{r_1}$ est faible et varie peu avec la température ($\Delta\,\varepsilon'_{r_1} \leqq 100$). Il est donc possible de négliger les variations de $\varepsilon'_{r_1}$ devant celles de $\varepsilon'_{r_3}$ (*fig.* 1).

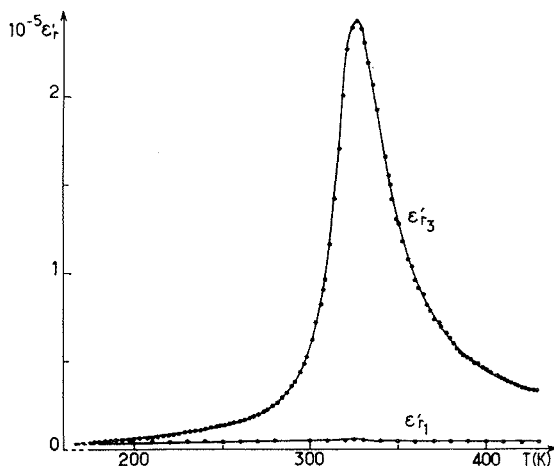



Fig. 1. — Variations expérimentales de $\varepsilon'_{r_1}$ et $\varepsilon'_{r_3}$ avec la température.

La courbe $1/\varepsilon'_{r_3} = f(T)$ permet d'obtenir les valeurs de la température de Curie-Weiss ($T_f = 327 \pm 5$ K) et de la constante de Curie ($C = 3{,}19.10^5$K). L'inverse de la susceptibilité diélectrique $\chi'_{f_3}$ est relié à la constante diélectrique relative réelle par la relation

$$\varepsilon'_{r_3} = 1+\frac{4\pi}{\chi'^{-1}_{f_3}};$$

cette expression, couplée à la loi de Curie-Weiss :

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{T-T_f}$$

permet donc de déterminer la valeur de $\chi'_{fo_3}$ ($\chi'_{fo_3} = 3{,}94 \pm 0{,}06.10^{-5}K^{-1}$).

La proximité des valeurs de $T_C$ (326 K) et de $T_f$ (327 K) nous conduit à penser que la transition ferroélectrique-paraélectrique est du second ordre ou très faiblement du premier ordre.

La détermination de la polarisation spontanée ne peut se faire par la méthode de Sawyer et Tower, car le champ coercitif très important et le champ de claquage relativement faible ne permettent pas d'atteindre la saturation ($E_{claq} \simeq 5\,000$ V.cm$^{-1}$). La variation de P avec la température a donc été déterminée grâce à des mesures de thermocourant

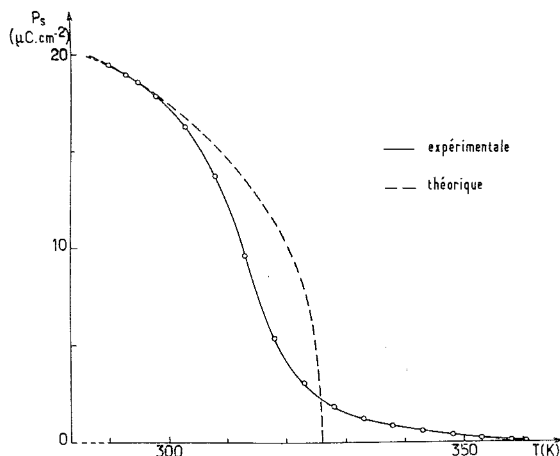



Fig. 2. — Variation de la polarisation spontanée avec la température.

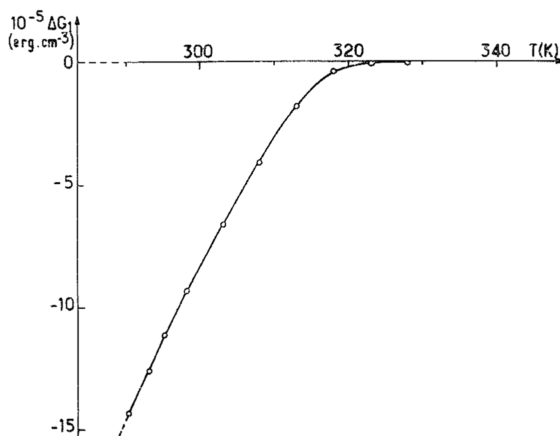



Fig. 3. — Variation de $\Delta G_1$ avec la température.

par intégration du coefficient pyroélectrique en fonction de la température (*fig.* 2). La valeur de la polarisation spontanée à 293 K est

$$P_s = 18{,}9 \pm 0{,}5\ \mu\text{C.cm}^{-2} = 57 \pm 1\,.\,10^3 \text{ u. é. s. C. G. S.}$$

Le coefficient pyroélectrique est maximal à 313 K : $p = 1{,}0 \pm 0{,}1\ \mu$C.cm$^{-2}$.deg$^{-1}$. Le paramétrage de la courbe représentée à la figure 2 permet de calculer les coefficients $\xi'_{33}$ et $\zeta'_{333}$ de l'équation ([2]) :

$$\xi'_{33} = 2{,}5 \pm 0{,}3\,.\,10^{-13} \text{ u. é. s. C. G. S.}, \qquad \zeta'_{333} = 5 \pm 1\,.\,10^{-23} \text{ u. é. s. C. G. S.}$$

Les valeurs de ces divers coefficients sont voisines de celles obtenues pour $BaTiO_3$ et $Sr_2KNb_5O_{15}$ [10]. La connaissance de tous les coefficients permet de déterminer la variation théorique de $P_s = f(T)$ (*fig.* 2) : les courbes expérimentale et théorique sont en bon accord.

Les signes de $\xi'_{33}$ et de $\zeta'_{333}$ permettent maintenant d'affirmer que la transition est bien du second ordre [8]; la loi de variation de $P_s$ en fonction de la température est elle-même significative. L'absence de maximum lors d'une étude par microanalyse thermique différentielle à $T_C$ est également un argument favorable en ce sens.

Les valeurs nulles de $P_1$ et de $P_2$ et la détermination des coefficients permettent de tracer d'autre part la courbe de variation de $\Delta G_1$ en fonction de la température (*fig.* 3) [11].

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) M. H. Francombe, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 131.

(2) A. A. Ballman et H. Brown, *J. Cryst. Growth*, 1, 1967, p. 311.

(3) H. Brusset, M. Gillier-Pandraud, R. Mahe et S. D. Violotis, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 413.

(4) G. Desplanches, J. Y. Barraud et Y. Lazennec, *J. Cryst. Growth.*, 23, 1974, p. 149.

(5) P. V. Lenzo, E. G. Spencer et A. A. Ballman, *Appl. Phys. Lett.*, 11, 1967, p. 23.

(6) A. M. Glass, *J. Appl. Phys.*, 40, 1969, p. 699.

(7) P. B. Jamieson, S. C. Abrahams et J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 5048.

(8) A. F. Devonshire, *Phil. Mag. Suppl.*, 3, 1954, p. 85.

(9) V. G. Savitskii, R. N. Kovtun, V. E. Aleksyuk et P. F. Protsakh, *Sov. Phys. Sol. State.*, 15, 1974, p. 2464.

(10) G. Burns, E. A. Giess, D. F. O'Kane, B. A. Scott et A. W. Smith, *J. Phys. Soc. Jap.*, 28, 1970, p. 153.

(11) M. J. Boniort des laboratoires de la C. G. E. de Marcoussis nous a fourni le cristal de $Ba_{0,29}Sr_{0,71}Nb_2O_6$; nous avons eu également de fructueuses discussions avec M. A. Marbeuf.

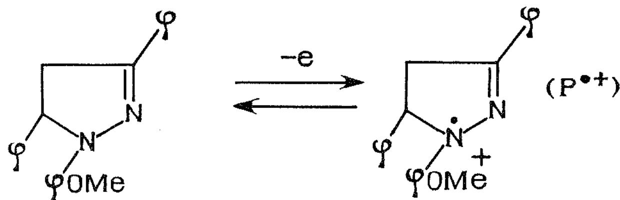
J. R., A. P. et P. H. :
*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

G. C. :
*Laboratoire de Diélectriques,*
*Équipe de Physique des Solides*
*associée au C. N. R. S.,*
*Université de Dijon,*
*Faculté des Sciences,*
21000 *Dijon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique de la paraméthoxyphényl*-1, *diphényl*-3.5 $\Delta_2$ *pyrazoline*. Note (*) de MM. **Gérard Barbey** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation électrochimique de la paraméthoxyphényl-1, diphényl-3.5 $\Delta_2$ pyrazoline (PMP) effectuée récemment au niveau de la première vague par von F. Pragst et B. Siefke [1] est en accord avec nos résultats. Nous avons prolongé au niveau de la seconde vague et avons mis en évidence des espèces intermédiaires suffisamment stables pour être détectées.

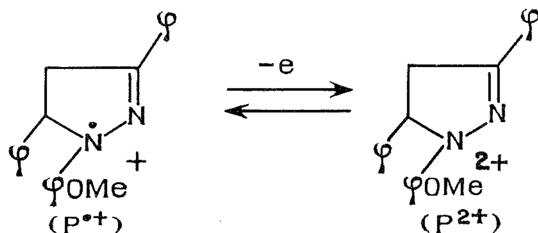
Étude voltampérométrique. — En solution dans l'acétonitrile en présence de perchlorate de lithium $10^{-1}$M, la paraméthoxyphényl-1, diphényl-3.5 $\Delta_2$ pyrazoline présente deux vagues, l'une de potentiel de demi-vague $E_{1/2} = 0{,}32$ V/Ag-$Ag^+$ ($10^{-1}$ M) et l'autre de potentiel de demi-vague $E_{1/2} = 0{,}98$ V/Ag-$Ag^+$ ($10^{-1}$ M). La première vague est de diffusion pure. Elle est caractéristique d'un phénomène mono-électronique rapide, comme l'ont publié von F. Pragst et B. Siefke [1], et correspond à la formation d'un radical cation suivant le mécanisme



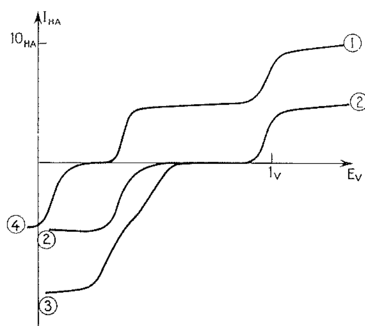

En effectuant une électrolyse à potentiel contrôlé au sein de la cavité d'un spectromètre de RPE, nous obtenons un spectre bien défini caractéristique du radical cation $P^{\cdot+}$.

Nous avons pu également tracer le spectre visible de ce radical cation.

Il présente 7 bandes d'absorption, une intense à 662 nm, quatre moyennes à 608,4 87, 455 et 382 nm et deux de faible intensité à 412 et 555 nm. La seconde vague est également de diffusion pure et caractéristique d'un phénomène mono-électronique rapide dû à l'oxydation du radical cation suivant le mécanisme

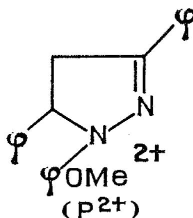



Pour confirmer ce mécanisme, nous avons fait une électrolyse à potentiel contrôlé au niveau de la seconde vague et suivi l'évolution des courbes intensité-potentiel au cours de cette oxydation (voir *figure*).

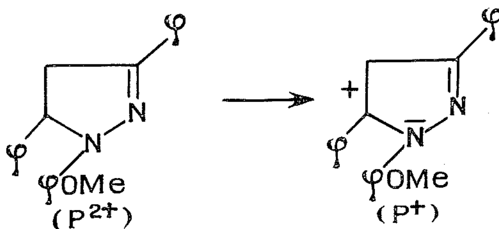



1. Courbe intensité-potentiel sur micro-électrode tournante à disque de platine poli d'une solution $2.10^{-3}$ molaire de PMP en milieu neutre.
2. Après oxydation à 0,6 V-1 F par mole de PMP ($P^{\cdot +}$).
3. Après oxydation de 2 à 1,2 V-1 F par mole de PMP.
4. $P^+$ en milieu carbonate.

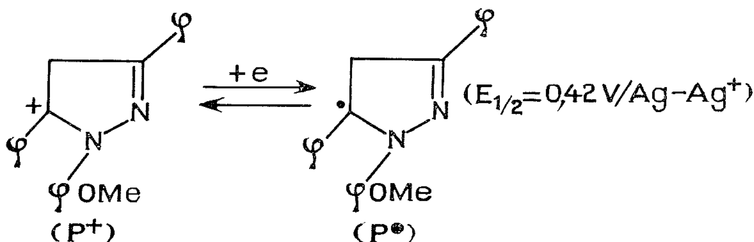
Après oxydation à 1,2 V, il apparaît deux vagues de réduction; l'une ayant un potentiel de demi-vague $E_{1/2} = 0{,}42$ V et l'autre 0,27 V. Il n'apparaît aucune vague de réduction correspondant à la formation de



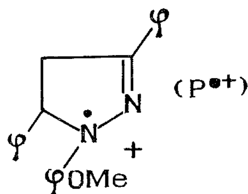

ceci est dû au fait que le dication n'est pas stable en solution mais se transforme en monocation par perte d'un proton suivant le mécanisme



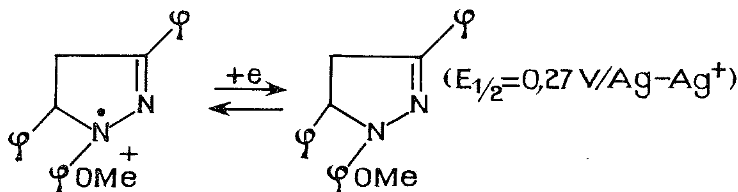

Les deux vagues apparues en réduction sont donc dues à la réduction du mono-cation ($P^+$) suivant le mécanisme



Le milieu est acide puisque le mono-cation se forme avec perte d'un proton; le radical neutre fixe un $H^+$ pour donner le radical cation




qui à son tour se réduit suivant :

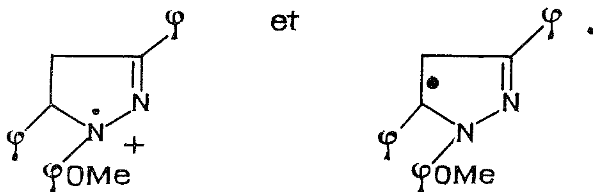



Pour confirmer ce mécanisme de réduction du mono-cation, il nous suffit de supprimer les protons en ajoutant une base. Le mono-cation $P^+$ doit alors se réduire en radical neutre $P^{\cdot}$ qui ne pourra donc pas se protonner. La réduction de $P^+$ se fera alors en une seule étape et ne présentera qu'une seule vague.

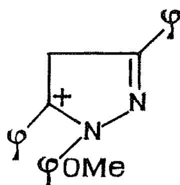
C'est effectivement ce que l'on observe. En effet, en présence de $NaHCO_3$, il ne subsiste qu'une seule vague de réduction (*figure*, courbe 4) ayant un potentiel de demi-vague $E_{1/2} = 0{,}07$ V/Ag-$Ag^+$.

Pour confirmer la réduction de $P^+$ en $P^{\cdot}$, nous avons alors réduit $P^+$ en présence de $NaHCO_3$, à 0 V/Ag-$Ag^+$ dans la cavité d'un spectromètre RPE. Nous avons obtenu un spectre de RPE totalement différent de celui du radical $P^{\circ +}$, ce qui nous laisse donc supposer qu'en milieu basique le cation $P^+$ se réduit bien en radical neutre $P^{\cdot}$.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence par RPE la formation des radicaux




Nous avons pu aussi caractériser le cation



par son spectre d'absorption dans le visible ($\lambda_{max}$ = 410 nm) et étudier sa réduction en radical cation ou en radical neutre suivant l'acidité du milieu.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) VON F. PRAGST et B. SIEFKE, *J. F. Prakt Chemie*, 316, n° 2, 1974, p. 267-285.

*Groupe de Recherches de Chimie analytique*
*de l'I. S. H. N.,*
*Laboratoire de Recherche*
*de l'I. N. S. C. I. R.,*
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

PHYSIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Influence de la direction de traction sur la résistance mécanique de monograins* Al-$Al_2Cu$. Note (*) de MM. **Michel Dupeux** et **Francis Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une série de 21 mesures sur des éprouvettes monogranulaires d'eutectique Al-$Al_2Cu$ montre que la limite d'élasticité et la contrainte de rupture varient beaucoup lorsque la direction de traction s'écarte du plan des lamelles eutectiques. Des modèles simples issus de la mécanique des matériaux composites permettent d'expliquer les variations à partir des mécanismes observés pour la déformation et la rupture.

Nous présentons ici les résultats principaux d'une série d'essais de traction sur des micro-éprouvettes plates découpées dans des monograins d'eutectique lamellaire Al-$Al_2Cu$. Ces éprouvettes sont préparées de telle sorte que leur plan contient toujours la normale au plan moyen des lamelles et la direction de croissance du monograin. La direction de traction fait avec le plan des lamelles un angle $\varphi$ qui, selon l'éprouvette, prend des valeurs comprises entre $-90°$ et $+90°$. Des micro-jauges de déformation collées au centre des éprouvettes [1] permettent d'enregistrer en continu les courbes de traction. Le dépouillement de ces courbes fait apparaître une évolution des caractéristiques mécaniques, notamment de la limite d'élasticité et de la contrainte de rupture, en fonction de la valeur de l'angle $\varphi$.

1. LIMITE D'ÉLASTICITÉ. — La figure 1 présente les différentes valeurs expérimentales de la limite d'élasticité. Celle-ci peut être interprétée [2] comme le seuil d'activation des mécanismes qui conduisent à des déformations permanentes macroscopiquement décelables. Dans le cas de l'eutectique Al-$Al_2Cu$, nos observations micrographiques [1] ainsi que celles de certains autres auteurs [[3] à [5]] montrent trois processus élémentaires de déformation : des micro-ruptures des lamelles $Al_2Cu$ et des lignes de glissement dans les lamelles d'aluminium caractérisent les deux premiers processus, généralement associés. Le troisième se manifeste par l'apparition de fissures parallèles aux lamelles, situées tantôt dans le plan médian d'une lamelle $Al_2Cu$, tantôt dans le plan d'un joint de phases.

Le seuil de déclanchement de chacun de ces processus élémentaires peut être prévu : le calcul de la contrainte résolue sur les plans de glissement de la phase aluminium, sur la base d'une cission critique de 0,2 hbar, permet de tracer la courbe *a* (*fig.* 1). Les contraintes normales aux plans des microfissures transversales et des fissures longitudinales s'expriment respectivement en fonction de l'angle $\varphi$ et de la contrainte appliquée $\sigma$, sous la forme $\sigma \cos^2 \varphi$ et $\sigma \sin^2 \varphi$. Ces contraintes normales doivent atteindre des valeurs critiques pour provoquer l'apparition des fissures. Nous avons tracé sur la figure 1 les courbes

(1) $$\sigma \cos^2 \varphi = 1 \text{ hbar (courbe } b\text{)},$$

(2) $$\sigma \sin^2 \varphi = 1{,}5 \text{ hbar (courbe } c\text{)}.$$

qui s'ajustent le mieux sur les points expérimentaux. Les valeurs critiques 1 et 1,5 hbar sont effectivement du même ordre que la limite de rupture en compression de la phase $Al_2Cu$, évaluée à 3 hbar d'après Dey et Tyson. On constate d'autre part que les points expérimentaux sont tous au dessus de la courbe *a* : il est en effet logique que la déformation plastique de l'alliage ne devienne macroscopiquement sensible qu'à partir du moment où apparaissent les premières fissures transversales ou longitudinales des lamelles

$Al_2Cu$; ces fissures sont nécessaires pour que les glissements puissent se propager d'une lamelle d'aluminium à l'autre, et les déformations s'amplifier. Cette explication est d'ailleurs confirmée par la très faible densité de dislocations visibles dans l'aluminium en dehors du voisinage immédiat des ruptures de lamelles $Al_2Cu$ ([1]). Les équations 1 et 2, qui gouvernent les processus de rupture de la phase $Al_2Cu$ en fonction de la direction de sollicitation, constituent donc un critère de plasticité pour l'alliage étudié.

2. Contrainte de rupture. — Les valeurs expérimentales de la contrainte de rupture $R_\varphi$ sont reportées sur la figure 2 en fonction des différentes valeurs de $\varphi$, de même que les valeurs publiées antérieurement par différents auteurs [([3]), ([4]), ([7])]; la comparaison entre ces résultats et les nôtres fait l'objet d'une discussion dans la référence ([1]).

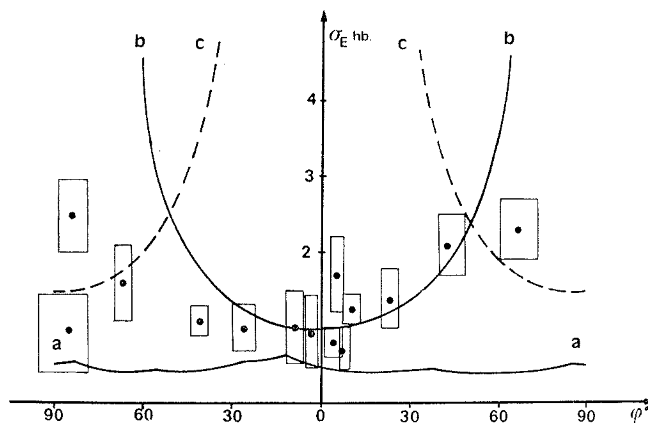



Fig. 1. — Variations de la limite d'élasticité en fonction de l'angle $\varphi$.

(*a*) limite d'activation des systèmes de glissement dans la phase Al;
(*b*) courbe $\sigma \cos^2 \varphi = 1$ hbar;
(*c*) courbe $\sigma \sin^2 \varphi = 1{,}5$ hbar.

Les variations de $R_\varphi$ se prêtent également à une interprétation en termes de mécanique des matériaux composites, inspirée de celle que Kelly ([8]) a établie pour les composites fibrés : pour notre composite lamellaire, trois modes de rupture peuvent être envisagés, chacun conduisant à une expression théorique représentée par une courbe sur la figure 2 :

— Dans le premier mode, la rupture du composite se produit par allongement de la phase aluminium parallèlement à la direction des lamelles renforçantes d'$Al_2Cu$, après la rupture transversale de celles-ci. La contrainte de rupture du composite dans la direction de traction vaut alors :

$$R_\varphi = \frac{R_c}{\cos^2 \varphi}, \qquad (3)$$

$R_c$ est la contrainte de rupture du composite en traction parallèle aux lamelles. Nos mesures et celles des auteurs antérieurs [([3]) à ([5])] conduisent à une valeur de $R_c$ d'environ 26 hbar.

— Le second mode de rupture proposé, par analogie avec celui suggéré par Kelly, consiste en une rupture de la matrice par cisaillement parallèle aux lamelles. Nos mesures d'extensométrie tridirectionnelle ([1]) donnent des directions de cisaillement maximal en

accord avec cette hypothèse. On a alors :

(4)
$$R_\varphi = \frac{\tau_m}{\sin\varphi\cos\varphi},$$

$\tau_m$ est la limite de rupture de la phase aluminium en cisaillement. Nos valeurs expérimentales (*fig.* 2) s'ajustent bien avec $\tau_m = 5$ hbar, valeur du même ordre que celles données par la littérature [(9), (10)].

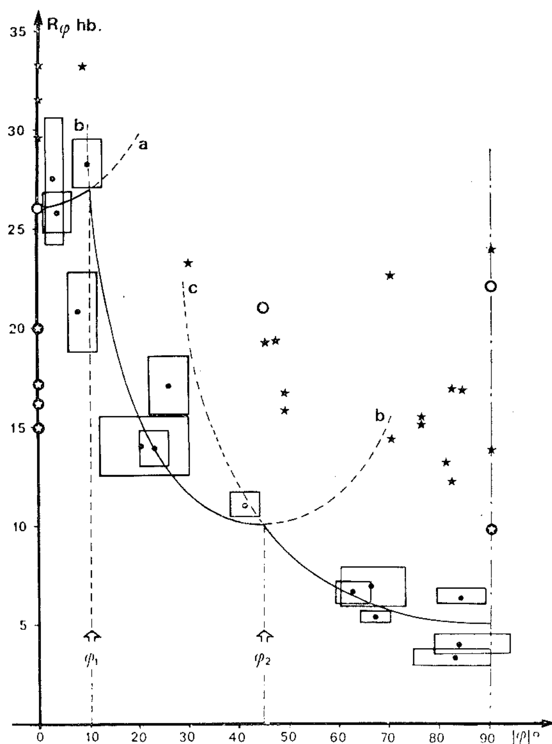



Fig. 2. — Variations de la contrainte de rupture en fonction de | φ |.

(*a*) courbe $R_\varphi = 26/\cos^2\varphi$,
(*b*) courbe $R_\varphi = 5/\sin\varphi\cos\varphi$,
(*c*) courbe $R_\varphi = 5/\sin^2\varphi$,

[●] Présent travail,
★ Hertzberg (3) (flexion),
○ Yue (7) (compression),
(★) Yue (4) (traction).

— Le troisième mode de rupture, qui apparaît pour des valeurs élevées de l'angle φ, est une fissuration longitudinale dans les lamelles $Al_2Cu$ ou dans le joint de phases. Soit $K_F$ la contrainte normale au plan de fissure nécessaire pour propager ces fissures longitudinales à travers l'échantillon. On a alors :

(5)
$$R_\varphi = \frac{K_F}{\sin^2\varphi}.$$

La valeur de $K_F$ n'est pas données dans la littérature. L'extrapolation de nos points expérimentaux jusqu'à $\varphi = 90°$ conduit à une valeur de l'ordre de 5 hbar, nettement plus

grande que la contrainte critique $K'_0 = 1{,}5$ hbar, liée à l'apparition des fissures longitudinales. Cette valeur élevée est probablement nécessitée par les conditions de propagation de la fissure, en particulier par le fait qu'elle doit être re-créée à chaque faute lamellaire.

Les trois équations 3, 4 et 5 conduisent aux courbes *a*, *b* et *c* de la figure 2. Compte tenu de la dispersion expérimentale, nos mesures sont en bon accord avec le modèle proposé, puisqu'elles se regroupent au voisinage de la plus basse des trois courbes *a*, *b* et *c* pour toute valeur de φ.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) M. Dupeux, *Thèse de Docteur de 3e cycle*, Grenoble, 1973.
(2) R. H. Lance et D. L. Robinson, *J. Mech. Phys. Solids*, 19, 1971, p. 49.
(3) R. W. Hertzberg, F. D. Lemkey et J. A. Ford, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 342.
(4) F. W. Crossman, A. S. Yue et A. E. Vidoz, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 397.
(5) A. Pattnaik et A. Lawley, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 1529.
(6) B. N. Dey et W. R. Tyson, *Phys. Stat. Sol.*, 9, 1972 (*a*), p. 215.
(7) A. S. Yue, F. W. Crossman, A. E. Vidoz et M. I. Jacobson, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 2441.
(8) A. Kelly et G. J. Davies, *Met. Rev.*, 37, n° 1, 1965, p. 1-77.
(9) G. Greetham et R. W. K. Honeycombe, *J. Inst. Met.*, 89, 1960-1961, p. 13.
(10) B. Jaoul, *Étude de la plasticité et application aux métaux*, Dunod, Paris, 1964.

*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C. N. R. S. (L. A. 29), E. N. S. E. E. G., Domaine Universitaire,*
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des propriétés visco-élastiques des mélanges polybutène-1-polyhexène-1*. Note (*) de MM. **Jean-Yves Decroix**, **Alain Piloz**, **Jean-François May** et **Georges Vallet**, transmise par M. Georges Champetier.

Les propriétés mécaniques dynamiques à basses fréquences des mélanges polybutène-polyhexène indiquent l'existence de deux pics de relaxation mal résolus ce qui confirme l'incompatibilité de ces mélanges. L'origine du pic β serait due à un mouvement des groupements alcoyle latéraux entraînant la mise en mouvement des chaînes situées dans la zone amorphe.

L'étude des mélanges binaires de polymères, notamment de polyoléfines, a été entreprise afin de modifier les propriétés mécaniques de ces matériaux [(1) à (4)]. Il est alors nécessaire de déterminer la nature du mélange, c'est-à-dire rechercher si les homopolymères sont

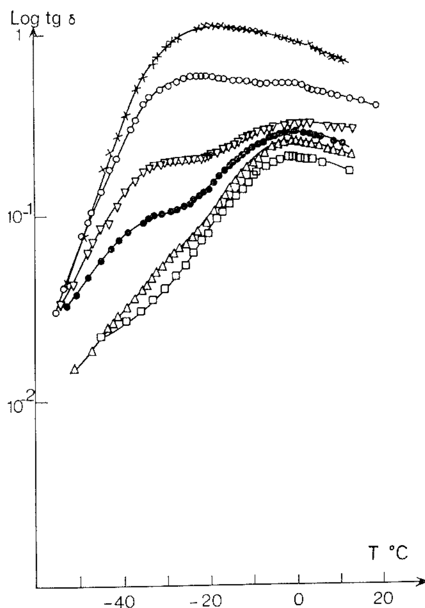



Fig. 1. — Évolution de tg δ en fonction de la température à différentes compositions du mélange. Pourcentage de polyhexène (moles) :
□ 0 %; △ 16 %; ● 25 %; ▽ 40 %; ○ 57 %; × 73 %.

miscibles par des techniques appropriées notamment l'analyse thermique différentielle et les propriétés rhéologiques.

A la suite des travaux effectués précédemment sur les poly-α-oléfines dont le nombre de carbone de la chaîne latérale varie de 1 à 4 [(5), (6)] nous avons étudié les mélanges polybutène-polyhexène-1. En effet l'utilisation du polyhexène-1 permet de simplifier l'étude des phénomènes de compatibilité puisqu'il est totalement amorphe. En outre,

ses hautes propriétés amortissantes lui confèrent un intérêt pratique, limité par son module très faible. C'est pourquoi nous avons utilisé le polybutène comme second constituant, ses excellentes propriétés mécaniques notamment sa résistance au fluage permettant d'envisager une amélioration des propriétés visco-élastiques du polyhexène.

1. PRÉPARATION ET CARACTÉRISTIQUES DES MÉLANGES. — *Préparation.* — Les mélanges ont été obtenus par solubilisation de polybutène et de polyhexène dans l'heptane à reflux (pendant 30 mn) puis coprécipitation sous agitation mécanique dans le méthanol en excès. Le polymère est filtré, divisé et traité 48 h par du méthanol à 40°C. Le produit récupéré est alors broyé dans la carboglace puis séché jusqu'à poids constant. Les films sont préparés par fusion sous vide à 150°C puis comprimés sous une pression de 100 kg/cm$^2$.

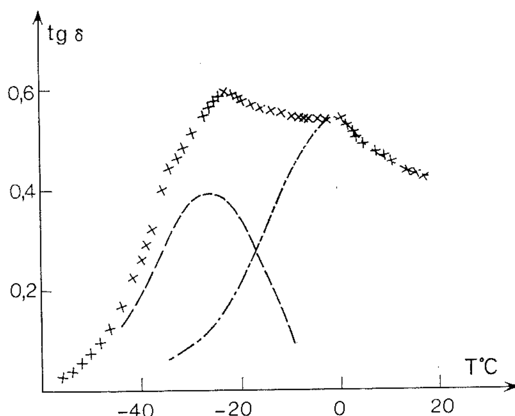



Fig. 2. — Exemple de décomposition sur le mélange polybutène-polyhexène (57 % en moles de polyhexène).

× × × × courbe expérimentale;
- - - - - pic attribué au polybutène;
——— pic attribué au polyhexène.

*Caractérisation.* — L'étude par analyse thermique différentielle a montré l'existence de deux transitions situées aux alentours des transitions vitreuses des homopolymères soit 228 K pour le polyhexène et 248 K pour le polybutène. Les thermogrammes de fusion indiquent un seul pic correspondant au polybutène forme I (403 K). Parallèlement la cristallinité décroît quand le pourcentage en polyhexène-1 du mélange croît.

2. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DYNAMIQUES. — A. *Appareillage et résultats expérimentaux.* — Les propriétés mécaniques dynamiques ont été déterminées à l'aide d'un visco-élasticimètre « Rhéovibron » D. D.V. II. Cet appareil permet d'obtenir le module complexe d'élasticité (en traction alternée) à quatre fréquences fixes (3,5, 11, 35 et 110 Hz) dans une gamme de température allant de 93 à 473 K. Nous avons mis en évidence l'existence de deux pics mal séparés (*fig.* 1) l'un proche de 273 K (à 110 Hz) et dont la position est pratiquement invariante avec la composition, le second situé vers 245 K et dont l'intensité et la position semblent dépendre fortement du pourcentage de polyhexène-1.

Afin de séparer ces deux pics nous avons cherché à décomposer nos courbes en considérant que le pic haute température correspondait au mécanisme β du polybutène, sa position en température et la largeur à mi-hauteur des courbes tg $\delta = f(T)$ étant connue à partir des résultats obtenus sur les homopolymères ([5]). En admettant que l'allure de la courbe tg $\delta = f(T)$ est sensiblement gaussienne pour les basses températures, nous avons obtenu une séparation en deux pics (*fig.* 2) dont les amplitudes et les positions sont représentées dans le tableau (à la fréquence de 3,5 Hz).

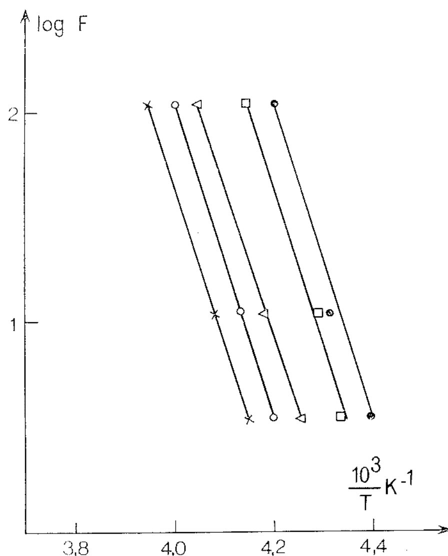



Fig. 3. — Énergies d'activation du pic basse température pour différentes compositions du mélange Pourcentage de polyhexène (moles) :

● 25 %; □ 40 %; △ 57 %; ○ 73 %; × 100 %.

Nous avons calculé à partir de la relation d'Arrhénius les énergies d'activation correspondant au pic basse température. Les droites logarithme de la fréquence en fonction de la température sont représentées sur la figure 3. Elles sont sensiblement parallèles et permettent de calculer une énergie de 46 kc par élément cinétique. D'autre part les composantes basses températures présentent toutes une symétrie quasi totale, le rapport des largeurs à mi-hauteur étant de 0,98. Il semble donc que le maximum d'absorption basse température puisse être attribué uniquement au polyhexène ([5]).

Tableau

*Résultats obtenus par décomposition des courbes* tg $\delta = f(T)$ *sur les mélanges.*

| | % Polyhexène (moles) | 0 | 16 | 25 | 40 | 57 | 73 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pic haute température | Position | 258 | 259 | 260 | 260 | 260 | 260 | – |
| | Amplitude | 0,24 | 0,24 | 0,26 | 0,29 | 0,37 | 0,80 | – |
| Pic basse température | Position | – | non | 227 | 230 | 235 | 238 | 241 |
| | Amplitude | – | visible | 0,04 | 0,12 | 0,42 | 0,85 | 162 |

B. *Interprétation des résultats.* — Compte tenu du domaine de température et de fréquence, nous nous trouvons en présence du mécanisme de relaxation β des mélanges polybutène-polyhexène. D'après les travaux précédemment réalisés au laboratoire [(5), (6)] l'origine du pic β peut être rattachée à un mouvement généralisé des chaînes de la partie amorphe, dû à la mise en mouvement des groupements alcoyle latéraux. Le pic basse température correspondrait donc à un mouvement des groupements butyle entraînant les chaînes polyhexène, le pic haute température au mouvement des groupes éthyle entraînant les chaînes polybutène situées dans la zone amorphe.

D'après les résultats de l'analyse thermique différentielle et la décomposition en deux pics effectuée, nous pouvons considérer que les mélanges sont incompatibles. En effet, certains auteurs [(1), (7)] associent l'existence de deux pics dans un mélange binaire à l'incompatibilité, la compatibilité se traduisant par un pic unique situé entre les homopolymères (compatibilité totale). D'autre part le maximum du pic basse température se trouve à une température inférieure à celle du polyhexène (tableau) : donc les chaînes polybutène favorisent le glissement des chaînes polyhexène entre elles.

En effet, à un faible taux de polyhexène, les chaînes polyhexène sont dispersées et séparées par des chaînes polybutène qui jouent le rôle de lubrifiant. Quand la concentration du mélange augmente les interactions deviennent plus importantes : il faut donc fournir plus d'énergie pour atteindre la résonance, donc le pic β associé au polyhexène se déplace vers les hautes températures.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) J. W. Selenew et G. M. Bartenew, *Plast. und Kaut*, 10, 1970, p. 731.
(2) R. E. Robertson et D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1973, p. 2579.
(3) H. A. Flocke, *Kolloïd Z*, 180, 1962, p. 118.
(4) M. Takayanagi, *Mem. Fac. Engng Kyushu. Univ.*, 23, 1963, p. 57.
(5) J. Y. Decroix, P. Lissac, J. F. May et G. Vallet, *Europ. Polym. J.*, 9, 1973, p. 137.
(6) P. Lissac, *Thèse*, Lyon, 1970.
(7) L. Bohn, *Die Ang. Makrom. Chem.*, 29-30, 1973, p. 25.

*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
*Université « Claude Bernard » Lyon I,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination de la cristallinité et de l'état d'ordre d'un polyéthylène naissant par diffraction des rayons* X. Note (*) de M. **Bernard Fauchet**, M^me^ **Lucile Slobodkin** et M. **Roger Perret**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir d'une analyse détaillée de la diffraction des rayons X aux grands angles, nous avons défini la cristallinité et l'état d'ordre d'un polyéthylène naissant de haute masse moléculaire. Un degré de cristallinité élevé et une stabilité thermique accrue des domaines cristallins semblent caractériser l'état naissant.

Les études portant sur la structure des polymères cristallins ont été jusqu'ici presque exclusivement consacrées aux cristaux à chaînes repliées obtenues par recristallisation depuis l'état fondu ou à partir d'une solution. Les polymères dits « naissants », ceux pour lesquels la polymérisation et la cristallisation ont lieu presque simultanément comme par exemple lors de la catalyse hétérogène Ziegler-Natta en milieu non solvant, suscitent depuis quelques années un intérêt croissant [(1)-(5)]. Les polyéthylènes naissants de haute masse moléculaire se distinguent des polyéthylènes recristallisés depuis l'état fondu principalement par leur morphologie et leurs propriétés thermiques. Une température de fusion élevée ($\simeq$ 139 °C) associée à une surfusion importante des cristallites favorise un modèle où les chaînes adopteraient une conformation au moins partiellement étendue. L'absence de maximums dans la courbe de diffusion centrale des rayons X et l'impossibilité de révéler en microscopie électronique une structure lamellaire semblent confirmer cette interprétation (1).

Ruland (6) a formulé les équations de base pour déterminer la cristallinité des polymères par diffraction des rayons X. Il a fait remarquer que même pour une substance totalement cristalline l'intensité diffusée ne se localise pas exclusivement dans les pics de diffraction. Les vibrations thermiques des atomes et les défauts de réseau soustraient une partie de l'intensité des raies de diffraction et la redistribuent dans tout l'espace réciproque. L'originalité de la méthode provient de l'introduction d'une fonction de désordre D dans le calcul de la cristallinité. La relation suivante montre que la cristallinité est égale au produit de la cristallinité apparente par un facteur correctif

$$x_{cr} = \frac{\int \mathrm{I}_{cr}(\vec{s})\, dv_s}{\int \mathrm{I}(\vec{s})\, dv_s} \mathrm{K} \qquad \text{avec} \qquad \mathrm{K} = \frac{\int_{s_0}^{s_p} \bar{f}^2 dv_s}{\int_{s_0}^{s_p} \bar{f}^2 \mathrm{D}(s)\, dv_s}.$$

$x_{cr}$ : fraction en poids de la partie cristalline du polymère;

$\mathrm{I}(\vec{s})$ : intensité cohérente totale diffusée à l'extrémité du vecteur $\vec{s}$ de l'espace réciproque ($|\vec{s}| = 2 \sin \theta/\lambda$);

$\mathrm{I}_{cr}(\vec{s})$ : partie cohérente de l'intensité concentrée dans les pics de diffraction;

$dv_s$ : élément de volume de l'espace réciproque.

$\bar{f}^2 = \sum \mathrm{N}_i f_i^2 / \sum \mathrm{N}_i$; $\mathrm{N}_i$ étant le nombre d'atomes de type $i$ dans la formule stœchiométrique. $f_i$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome de type $i$.

Toutes les causes de désordre dans la phase cristalline sont regroupées sous la forme

$$D = \exp(-ks^2),$$

où $k$ représente l'ensemble des effets dus à l'agitation thermique ($k_T$) et aux imperfections de première ($k_1$) et de deuxième ($k_2$) espèces.

$$k = k_T + k_1 + k_2.$$

Ruland (7) propose une fonction de désordre de symétrie radiale autour de l'axe de chaîne. Dans ce modèle, les vibrations thermiques et les défauts de réseau déplacent les atomes essentiellement dans une direction perpendiculaire à l'axe de chaîne.

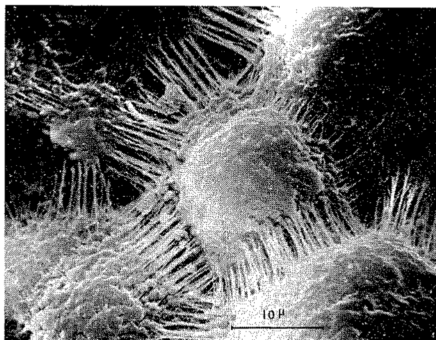



Fig. 1. — Morphologie en « chou-fleur » du polyéthylène naissant (microscopie électronique à balayage).

L'échantillon étudié est un polyéthylène naissant en poudre de haute masse moléculaire, $M_W = 1{,}5.10^6$, commercialisé par « Hoechst » sous le nom de « Hostalen Gur ». L'observation directe de la poudre par microscopie électronique à balayage [*fig.* 1 (8)] révèle une structure en « chou-fleur ».

Le diagramme de diffraction des rayons X est enregistré avec un diffractomètre du type Berthold équipé d'un monochromateur de quartz à focalisation de Guinier. Un compteur à scintillation et un discriminateur en amplitude sont utilisés pour détecter le rayonnement caractéristique $K_{\alpha_1}$ d'une anticathode de cuivre.

Le diagramme complet compte environ 2 000 points de mesure enregistrés à l'aide d'un pas à pas automatique. Un programme de calcul a été écrit pour effectuer les opérations de raccordement, de corrections et de normalisation.

Ce programme est écrit en Fortran et a été mis au point pour les CDC 6600 et 7600 sous Scope 3 et un traceur « Calcomp » 563.

Les données du programme sont constituées des mesures brutes du diffractomètre. Les mesures sont faites en $\theta$ le pas de mesure pouvant être variable. On interpole alors les courbes de diffusion de l'échantillon et de l'air en pas constants en $s$. Après soustraction de l'intensité diffusée par l'air on corrige les mesures de la polarisation et de l'absorption La normalisation en unités électroniques est faite en comparant l'intégrale sur un domaine angulaire choisi par l'utilisateur, de l'intensité expérimentale corrigée d'une part, du facteur de diffusion atomique et de la diffusion Compton d'autre part. Les sorties obtenues

au traceur de courbes sont constituées principalement de la visualisation des données, de la courbe de diffusion en unités électroniques et du diagramme pour le calcul de la cristallinité.

Les figures 2 et 3 montrent dans un diagramme $s^2$ I en fonction de $s$ l'intensité diffusée par le polyéthylène naissant, avant et après fusion, après normalisation en unités électroniques. La diffusion de Compton figure en trait continu. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau.

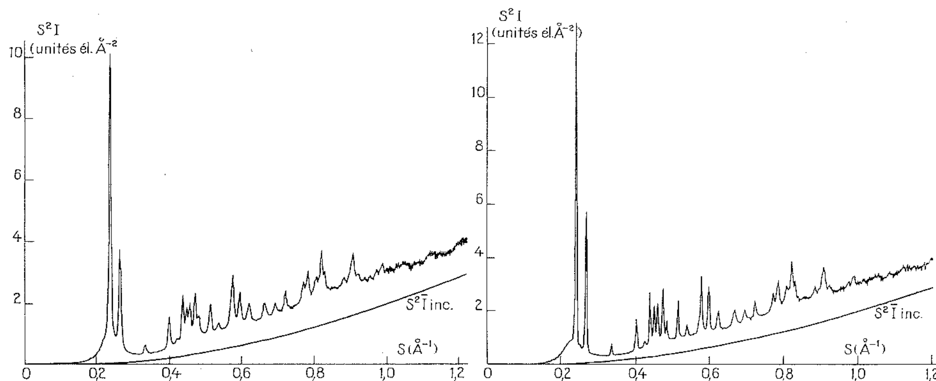



Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Représentation de l'intensité diffusée par le polyéthylène naissant dans un diagramme $s^2 I_{u.e.}$ en fonction de $s$.

Fig. 3. — Diagramme de $s^2 I_{u.e.}$ en fonction de $s$ correspondant au polyéthylène recristallisé depuis l'état fondu.

La cristallinité apparente, obtenue en négligeant les déplacements des atomes de leur position idéale ($k = 0$), décroît à mesure que le domaine d'intégration augmente. En prenant $k = 2{,}5$ pour le polyéthylène naissant et $k = 3{,}0$ pour le polyéthylène fondu et recristallisé, les cristallinités deviennent pratiquement indépendantes de la limite d'intégration supérieure. On observe une diminution de la cristallinité du polyéthylène après la première fusion.

TABLEAU

*Cristallinité et paramètre de désordre du polyéthylène naissant avant et après la fusion*

| Intervalle $s_0$ $s_p$ | polyéthylène naissant $k = 0$ | polyéthylène naissant $k = 2{,}5$ | Polyéthylène fondu et recristallisé $k = 0$ | Polyéthylène fondu et recristallisé $k = 3{,}0$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,10-0,35 | 0,650 | 0,768 | 0,494 | 0,602 |
| 0,10-0,70 | 0,544 | 0,762 | 0,399 | 0,590 |
| 0,10-0,95 | 0,487 | 0,779 | 0,345 | 0,593 |
| 0,10-1,24 | 0,365 | 0,753 | 0,269 | 0,610 |
| $\bar{x}_{cr}$ | — | 0,76 | — | 0,60 |

Les imperfections cristallines de deuxième espèce, celles qui détruisent l'ordre à grande distance, produisent un élargissement des raies de diffraction. On a pu évaluer l'importance du paramètre de désordre paracristallin $g_{cr}$ après séparation des effets de taille et de désordre

sur une série de réflexion ($h\ k\ 0$). La valeur trouvée, $g_{cr} = 0{,}021$ est très voisine de celles obtenues par d'autres auteurs soit avec des monocristaux soit avec un polyéthylène recristallisé depuis l'état fondu. Il est remarquable de constater que le désordre de type paracristallin dépende si peu du mode de cristallisation du polyéthylène. La faible valeur $k_2$ ($= 0{,}1$) qui lui correspond montre que les principales causes de déviation des atomes de leurs positions idéales sont l'agitation thermique et les imperfections de première espèce; l'ordre dans les cristallites n'est que peu perturbé à grande distance.

Dans une étude de la variation de l'ordre dans le polyéthylène en fonction de la température, Ruland concluait que la fonction de désordre est presque essentiellement d'origine thermique à la température ambiante. Les amplitudes de vibrations thermiques seraient donc moins importantes dans le polyéthylène naissant ($k = 2{,}5$) qu'après recristallisation depuis l'état fondu ($k = 3{,}0$). Safford et coll. ([9]) arrivaient à une conclusion identique par diffusion inélastique des neutrons. Cette stabilité thermique accrue se manifeste par une température de fusion élevée, caractéristique de l'état naissant. Le point de fusion décroît en effet d'environ 6 à 7 °C après la première fusion.

On ne trouve plus après fusion les caractéristiques principales de l'état naissant, à savoir, une meilleure organisation de la phase cristalline à la température ambiante et un taux, de cristallinité élevé.

(*) Séance du 13 novembre 1974.

([1]) H. D. CHANZY, J. F. REVOL, R. H. MARCHESSAULT et A. LAMANDE, *Kolloid. Z.u.Z. Polymere*, 251, 1973, p. 563.

([2]) H. D. CHANZY, E. BONJOUR et R. H. MARCHESSAULT, *Colloid and Polymere Sci.*, 252, 1974, p. 8.

([3]) A. KELLER et F. M. WILLMOUTH, *Makromol. Chem.*, 121, 1969, p. 42.

([4]) T. GEORGIADIS et R. ST. JOHN MANLEY, *Polymer*, 13, 1972, p. 567; *Kolloid Z.u.Z. Polymere*, 250, 1972, p. 557.

([5]) R. J. L. GRAFF, G. KORTLEVE et C. G. VONK, *J. Polym. Sci.*, B 8, 1970, p. 735.

([6]) W. RULAND, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 1180.

([7]) W. RULAND, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 2, 1967, p. 18.

([8]) Réalisée à notre demande par l'Institut textile de France à Boulogne-sur-Seine.

([9]) H. BERGMANS, G. J. SAFFORD et P. S. LEUNG, *J. Polym. Sci.*, 9, 1971, p. 1219.

*Société « Kléber Colombes » :*

B. F. :
*Étude et traitement de l'information,*
6, *Avenue Kléber,*
75016 *Paris;*

L. S. et R. P. :
*Centre de Recherche,*
49, *rue Jean-Jaurès,*
95871 *Bezons.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Une méthode semi-empirique basée sur les concepts de liaison localisée et délocalisée : la méthode* CNDO/2 *simplifiée* (CNDO/2-S). Note (*) de M. **José Gayoso**, présentée par M. Henri Normant.

La méthode CNDO/2-S traduit, de façon directe, les concepts de liaison localisée ou délocalisée et de doublet non liant; elle est donc plus proche de « l'Intuition chimique » que CNDO/2. Du point de vue temps de calcul, il s'agit d'un procédé très performant, particulièrement bien adapté à l'étude des très grosses molécules. Les résultats obtenus sont, pour l'état fondamental, équivalents ou supérieurs à ceux de CNDO/2.

1. Introduction. — Le cadre théorique de CNDO/2-S est le même que celui du procédé CNDO/2 de Pople, Santry et Segal [(1), (2)]. Cependant, alors que la méthode CNDO/2 décrit une molécule au moyen d'orbitales moléculaires (OM) délocalisées, CNDO/2-S n'utilise de telles OM que pour la description des systèmes conjugués; les parties $\sigma$ ou $\pi$ non conjuguées d'une molécule étant représentées par des OM à deux centres localisées sur les liaisons chimiques effectives. CNDO/2-S est donc mieux adaptée que CNDO/2 à l'image que donnent des molécules organiques ou minérales les formules développées de la chimie. Par ailleurs, CNDO/2-S apporte, relativement à CNDO/2, une simplification technique considérable.

La méthode CNDO/2-S existe sous deux versions. La première, CNDO/2 « Topologique » (CNDO/2-ST), est applicable à partir de la seule formule développée. La seconde, CNDO/2-S « Géométrique » (CNDO/2-SG), nécessite la connaissance des coordonnées atomiques.

2. Brève description de la méthode CNDO/2-S [(3), (4)]. — *a. Formalisme.* — $x$ et $y$ étant deux atomes, autres que l'hydrogène, les OM $\sigma$ localisées sur les liaisons chimiques X—Y seront construites à partir d'orbitales atomiques hybrides (OAH) de type sp, $sp^2$, $sp^3$. Les OM $\sigma$ correspondant à une liaison X—H feront intervenir une OAH et l'OA $1s$ de l'hydrogène. Les OM $\pi$ localisées ou délocalisées seront obtenues en combinant linéairement des OA $2p$ pures. Si la molécule traitée contient une ou plusieurs parties conjuguées, les diverses OM $\pi$ ne s'étendront que sur l'une de ces parties conjuguées. On admettra donc qu'il n'y a aucune délocalisation entre les divers systèmes conjugués d'une même molécule. Les OM de la méthode CNDO/2-S s'identifieront donc aux liaisons $\pi$ ou $\sigma$ localisées, aux liaisons $\pi$ délocalisées et aux doublets $n$ non liants, de la formule chimique. Le système séculaire de Roothaan se scindera donc en un ensemble d'équations partielles interdépendantes correspondant à ces diverses liaisons chimiques et aux doublets non liants. A l'approximation du recouvrement différentiel nul (2) ces équations peuvent s'écrire :

$$(1\,a)\quad F_{L,rs}C_{L,rs,i} = e_{L,rs,i}C_{L,rs,i}; \qquad s = r+1, \quad i \in [r, r+1], \quad r = 2m-1 < N_{L-1},$$

$$(1\,b)\quad F_{rr} = e_{n,i}; \qquad i \in (N_L+1, N_{Lt}), \ N_{Lt} = N_L + N_n,$$

$$(1\,c)\quad F_{\pi,k}C_{\pi,k,i} = e_{\pi,k,i}C_{\pi,k,i}; \qquad i \in \left(N_{Lt} + \sum_{q=1}^{k-1} N_{\pi q}, N_{Lt} + \sum_{q=1}^{k} N_{\pi q}\right),$$

$$(1\,d)\quad n = N_L + N_n + \sum_{k=1}^{k\pi} N_{\pi k}.$$

L'équation (1 *a*) correspond aux $N_L/2$ liaisons $\pi$ ou $\sigma$ localisées et aux $N_L$ OM de vecteur $C_{L,rs,i}$ liantes et anti-liantes attachées à ces liaisons. L'expression (1 *b*) fournit les énergies $e_{ni}$ des $N_n$ doublets non liants de la molécule. La relation (1 *c*) détermine les énergies $e_{\pi,k,i}$ et les vecteurs $C_{\pi,k,i}$ des coefficients des OM $\pi$ du *k*-ième système conjugué du composé traité. Pour obtenir une factorisation évidente de la matrice de Roothaan, il est nécessaire de numéroter de façon consécutive les OA de base participant aux OM des diverses liaisons localisées ou décolalisées. Dans les équations (1) les *n* OA de base ont été numérotées en considérant d'abord les liaisons localisées, puis les doublets non liants et enfin chacun des $K_\pi$ systèmes $\pi$ conjugués indépendants. Les éléments des diverses matrices contenues en (1) conservent la forme qu'ils ont en méthode CNDO/2 :

$$(2a) \qquad F_{rr} = \chi_{rr} - \left[ C_R + \frac{1}{2}(p_{rr} - 1) \right] \gamma_{RR} - \sum_{S \neq R} C_S \gamma_{RS},$$

$$(2b) \qquad F_{rs} = \frac{1}{2}(\beta_R^0 + \beta_S^0) S_{rs} - \frac{1}{2} p_{rs} \gamma_{RS}; \qquad \chi_{rr} = -\frac{1}{2}(I_r + A_r).$$

Dans ces expressions $p_{rr}$ et $p_{rs}$ sont des éléments de la matrice densité; $C_R$ est la charge électronique, acquise dans la molécule, par l'atome R, $\chi_{rr}$ l'électronégativité de Mulliken de l'OA $\varphi_r$ et $S_{rs}$ l'intégrale de recouvrement entre OA $\varphi_r$ et $\varphi_s$. $\gamma_{RR}$ et $\gamma_{RS}$ représentent les intégrales biélectroniques coulombiennes monocentres et bicentres qui, dans le cadre des approximations CNDO (1, 2), sont respectivement attachées à l'atome R et au couple d'atomes R et S. Les $\beta_R^0$ seront, comme en méthode CNDO/2, considérés comme des paramètres empiriques adaptables. Il nous semble intéressant de remarquer que dans le cas d'une molécule non conjuguée contenant $N_L$ liaisons chimiques localisées, la méthode CNDO/2-S se réduit à la résolution itérative d'un ensemble de $N_L$ équations aux valeurs propres de dimension 2, interdépendantes. Signalons enfin, que les propriétés angulaires de la base d'OA étant entièrement déterminées par la géométrie moléculaire, les problèmes d'invariance, par rapport aux rotations arbitraires des trièdes locaux ou aux changements éventuels d'hybridation, ne se posent, en pratique, pas avec le procédé CNDO/2-S.

*b. Paramétrisation.* — Les intégrales de recouvrement seront calculées en utilisant des OA de Slater pures ou hybrides. En ce qui concerne les $\chi_{rr}$ des OA pures et les $\beta_R^0$ des divers types d'atomes, nous utiliserons, sans les modifier, les valeurs empiriques de Pople et coll. [[1], [2]]. Les $\chi_{rr}$ des OAH seront calculées à partir des électronégativités, proposées par ces auteurs, pour les OA 2*s* et 2*p* pures et au moyen de la relation [3] :

$$(3) \quad \chi_{rr} = a^2 \chi_{2s2s} + (1 - a^2) \chi_{2p2p}; \qquad sp \to a = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad sp^2 \to a = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad sp^3 \to a = \frac{1}{2}$$

Les intégrales biélectroniques $\gamma_{RR}$ seront déterminées à l'aide d'une formule généralisant le procédé de Pariser [5] et compatible avec les approximations CNDO :

$$(4a) \qquad \gamma_{RR} = K \frac{2\gamma_{2s2s} + m\gamma_{2p2p}}{m+2},$$

$$(4b) \qquad \{\gamma_{2s2s}, \gamma_{2p2p}\} \equiv \{\gamma_{rr}\}, \qquad \gamma_{rr} = I_r - A_r \equiv 2(I_r - \chi_{rr}).$$

Dans les expressions (4), *m* désigne le nombre d'électrons 2*p* dans l'atome neutre R alors que $I_r$ et $\chi_{rr}$ sont les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques respectivement

utilisées, par Pople et coll., dans les techniques CNDO/1 [(1); (2)] et CNDO/2 [(1), (2)]. Les intégrales $\gamma_{RS}$ seront, enfin, calculées avec une relation empirique de type Mataga et Nishimoto (6) :

(5 *a*)
$$\gamma_{RS} = \frac{e^2}{\Gamma_{RS} + t\, d_{RS}}, \qquad \Gamma_{RS} = \frac{2e^2}{\gamma_{RR} + \gamma_{SS}},$$

(5 *b*)
$$e^2 = 14{,}3986 \quad \text{et} \quad d_{RS} \quad \text{en Å} \rightarrow \gamma_{RR}, \gamma_{SS} \quad \text{et} \quad \gamma_{RS} \quad \text{en eV}.$$

La grandeur $d_{RS}$ représente la distance entre les centres des atomes R et S. Les formules (4 *a*) et (5 *a*) contiennent, de plus, deux paramètres K et $t$ dont les valeurs seront choisies de façon à reproduire le plus fidèlement possible les distributions de charges de la méthode CNDO/2.

*c. — Techniques CNDO/2-ST et CNDO/2-SG.* La méthode CNDO/2-ST est obtenue en limitant la somme, contenue dans (2 *a*), aux atomes S chimiquement liés à R. La connaissance des coordonnées atomiques n'est plus, alors, nécessaire; les intégrales $\gamma_{RS}$ et $S_{rs}$ pourront, en effet, être évaluées en utilisant, pour les longueurs des diverses liaisons chimiques des valeurs standard (2). Il est ainsi possible de mettre un calcul en œuvre à partir de la seule formule développée. Celle-ci indique l'agencement des atomes dans la molécule, c'est-à-dire la topologie moléculaire ce qui justifie la dénomination : CNDO/2-S « Topologique » (CNDO/2-ST) de ce dernier procédé. Nous désignerons par CNDO/2-S « Géométrique » (CNDO/2-SG) la technique complète, prenant en compte tous les termes de la somme (2 *a*) et nécessitant, pour cette raison, la connaissance de la géométrie moléculaire.

3. Présentation de quelques résultats, discussion et conclusions. — Comme l'indique le tableau joint à ce texte, les techniques CNDO/2-ST et CNDO/2-SG reproduisent assez fidèlement les signes et les valeurs absolues des charges de CNDO/2 [(1), (2)]. CNDO/2-S (T ou G) donnera donc, des effets inductifs, une image analogue à celle de CNDO/2. La méthode CNDO/2-ST peut être utilisée pour le calcul des énergies de for-

Tableau

*Comparaison des distributions de charges atomiques fournies par les méthodes* CNDO/2 [Réf. (1), (2), colonne I], CNDO/2-ST (II) *et* CNDO/2-SG (III).

| Composé | At | I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| CO | C | 080 | 086 | 058 |
| $H_2O$ | C | —288 | —283 | —275 |
| $NH_{33}$ | N | —246 | —250 | —202 |
| $CH_4$ | C | —050 | —072 | —048 |
| $C_2H_4$ | C | —030 | —051 | —070 |
| $C_2H_2$ | C | —063 | —064 | —086 |
| $C_2H_6$ | C | —008 | —030 | —039 |

Commentaires : II : K = 1,8, $t$ = 0,7; III : K = 1,7, $t$ = 0,5

| Composé | At | I | I | III |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3F$ | C | 187 | 140 | 092 |
| | F | —189 | —191 | —219 |
| | H | 000 | 017 | 042 |
| $H_3$—C($H_2$)(H)—O—H | C | 128 | 212 | 037 |
| | O | —247 | —287 | —260 |
| | $H_1$ | 143 | 179 | 149 |
| | $H_2$ | 003 | —035 | 029 |
| | $H_3$ | —013 | —035 | 023 |
| $H_3$—C($H_2$)(H)—N($H_1$)(H) | C | 079 | 172 | —005 |
| | N | —204 | —277 | —199 |
| | $H_1$ | 078 | 115 | 080 |
| | $H_2$ | —021 | —042 | 016 |
| | $H_3$ | —004 | —042 | 019 |

mation ([3]). Les résultats obtenus sont en très bon accord avec l'expérience. Il est, par exemple possible de classer, de façon apparemment correcte, les énergies de formation des divers isomères d'un même alcane. L'application de CNDO/2-SG à des problèmes conformationnels s'est avérée encourageante ([3]). En accord avec l'expérience, l'éthane étoilé, le cyclohexane chaise et le butadiène *s-trans* apparaissent plus stables que les formes éclipsée, bateau et *s-cis* correspondant, respectivement, à ces trois composés.

Du point de vue technique, CNDO/2-S est une méthode extrêmement performante. Elle réduit le temps de calcul de façon considérable et rend possible l'étude de très grosses molécules avec de petits ordinateurs. Le cholestérol, $C_{27}H_{45}OH$, nécessite, par exemple, 20 mn d'« IBM » 1620, 5 mn d'« IBM » 1130 et quelques 30 s d'un « IBM » 360/40. Seul ce dernier calculateur permettrait une étude CNDO/2 d'une telle molécule. Le temps machine s'élèverait à près de 150 h et le coût de l'opération à plus de 100 000 francs « lourds ». Ce prix ne serait que de quelques centimes avec la méthode CNDO/2-S.

Signalons enfin qu'il nous a été possible, d'adapter la méthode CNDO/2-S au traitement de la liaison hydrogène et, plus généralement, des liaisons en pont rencontrées dans les composés à défauts d'électrons, tel que le diborane $B_2H_6$ ([7]). Nous poursuivons, de plus, une tentative pour étendre le champ d'application de CNDO/2-S aux complexes des métaux de transition ([7]).

(*) Séance du 27 mai 1974.

([1]) J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 129 et S 136.
([2]) J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate molecular orbital theory*, Mc Graw-Hill, New York 1970, p. 57 à 79.
([3]) J. Gayoso, *Thèse d'État*, Université de Paris VI, 1973; C. N. R. S. AO 6092, p. 68 à 126.
([4]) J. Gayoso, Communication au premier congrès international de Chimie quantique, juillet 1973, Menton.
([5]) R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 568.
([6]) N. Mataga et K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem.*, 12, 1957, p. 335.
([7]) J. Gayoso et coll., travaux en cours.

*Faculté des Sciences,*
*Département de Chimie,*
*Laboratoire de Chimie quantique,*
2, *rue Didouche-Mourad,*
*Alger, Algérie.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur les complexes du glucose-6-phosphate avec les cations de terres rares.* Note (*) de MM. **Marcel Asso, Jean Mossoyan** et **David Benlian,** présentée par M. Gaston Charlot.

Les complexes 1 : 1 du glucose-6-phosphate (G-6-P) avec les ions $Ln^{3+}$ ont été étudiés par résonance magnétique nucléaire. L'analyse des déplacements chimiques observés pour les protons permet de déterminer la constante de stabilité du complexe formé. Une conformation dépliée est proposée pour la série de complexes.

Dans un précédent travail ([1]), nous avons établi par potentiométrie, la nature des complexes formés entre G-6-P et les cations $Mn^{2+}$ et $Co^{2+}$. Les domaines de stabilité sont peu différents lorsqu'on observe les complexes du glucose-6-phosphate avec d'autres cations de transition. Peu solubles, les hydroxocomplexes des lanthanides ne permettent pas d'explorer tout le domaine de pH en présence d'ester phosphorique. La présente étude établit, à partir des variations de fréquence de résonance, la constante de stabilité des complexes G-6-P-lanthanides à pH $\simeq$ 2.

Le glucose-6-phosphate joue le rôle de substrat ou d'effecteur spécifique dans de nombreuses réactions enzymatiques. La molécule intervient sous forme de complexe de cation alcalino-terreux et peut prendre plusieurs conformations : repliée — le groupe $OPO_3$ se rapprochant du cycle — ou dépliée. Notre étude établit cette dernière conformation ainsi que les constantes de complexation.

Le glucose-6-phosphate existe en solution sous les formes $\alpha$ et $\beta$. Les valeurs des fréquences de résonance et des constantes de couplage ont été attribuées par Casu ([2]) et Pedersen ([3]) pour les protons liés à $C_1$ et $C_6$.

Un massif non résolu de quatre protons subsistait. L'étude des complexes formés avec $Eu^{3+}$ nous permet d'établir l'attribution des quatre pics confondus dans les spectres de l'ester seul (tableau I).

TABLEAU I

*Variation des déplacements chimiques des protons de* G-6-P *par addition de* $EuCl_3$ *à* pH 2,05.

$r = (Eu)^{3+}/[G\text{-}6\text{-}P]^-$

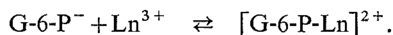
| $r$ | $H_{1e}$ | $H_{1a}$ | $H_2$ | $H_3$ | $H_4$ | $H_5$ | $H_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.......... | 5,20 | 4,52 | 3,51 (H₂ à H₅) | | | | 4,10 |
| 1.......... | 5,30 | 4,63 | 3,61 | 3,39 | 3,06 | 3,02 | 2,41 |
| 2.......... | 5,32 | 4,64 | 3,64 | 3,41 | 2,94 | 2,88 | 1,96 |
| 3.......... | 5,35 | 4,66 | 3,65 | 3,44 | 2,86 | 2,80 | 1,63 |
| 4.......... | 5,37 | 4,67 | 3,66 | 3,46 | 2,82 | 2,75 | 1,35 |
| 5.......... | 5,40 | 4,68 | 3,68 | 3,49 | 2,75 | 2,68 | 1,05 |

L'étude quantitative permet une approche de la structure du complexe en solution par l'exploitation des déplacements paramagnétiques [([4]), ([5])].

Le glucose-6-phosphate (« calbiochem ») est utilisé après lyophilisation du sel disodique. Les sels de terres rares ont été préparés à partir de l'oxyde (« BDH »), lyophilisés et repris par $D_2O$.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils « Jeol » C 60 et « Brucker » HX 90 à la température ambiante. Les conditions de mesure ont été maintenues identiques dans la série d'essais.

Les déplacements chimiques $\delta$ observés sont une moyenne des déplacements $\delta_0$ du substrat libre et $\delta_1$ du complexe entièrement formé. En présence d'un excès d'ion paramagnétique, on obtient une relation linéaire qui permet de déterminer la constante $\beta_1$ pour l'équilibre



$$\text{G-6-P}^- + \text{Ln}^{3+} \rightleftarrows [\text{G-6-P-Ln}]^{2+}.$$

Pour les différents complexes on a obtenu :

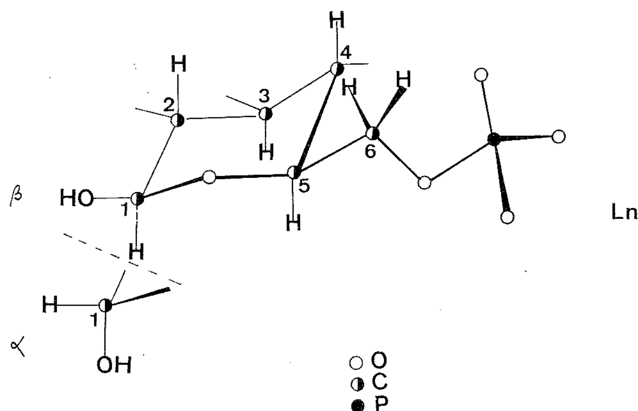
$$\beta_1 = 65 \pm 8 \quad \text{avec} \quad \text{Ln} = \text{Dy},$$
$$67 \pm 10 \quad \text{»} \quad \text{Yb},$$
$$67 \pm 7 \quad \text{»} \quad \text{Pr},$$
$$72 \pm 7 \quad \text{»} \quad \text{Eu}.$$

Les rapports des variations de déplacements chimiques des différents protons sont groupés dans le tableau II.

TABLEAU II

| $\delta_{1a}/\delta_6$ | $\delta_{1b}/\delta_6$ | $\delta_2/\delta_6$ | $\delta_3/\delta_6$ | $\delta_4/\delta_6$ | $\delta_5/\delta_6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,02 | 0,05 | 0,02 | 0,02 | 0,26 | 0,32 |

Une première analyse place les protons de la molécule de G-6-P sur trois sphères centrées sur la position du cation de terre rare perturbateur (*fig.*).




Les protons les plus proches sont ceux liés au carbone $C_6$ du sucre. Une sphère intermédiaire porte les protons $H_4$ et $H_5$. A la limite de la zone d'influence paramagnétique se trouvent les protons liés aux atomes $C_1$, $C_2$ et $C_3$.

Ce système peut être facilement expliqué si on considère une structure dépliée du complexe. La formation d'un chelate, en milieu acide, serait en effet en contradiction avec les résultats ci-dessus. Un traitement théorique ultérieur permettra de confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 25 novembre 1974.

(1) M. Asso et D. Benlian, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1373.
(2) B. Casu et M. Reggiani, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 3066.
(3) B. Pedersen, *Acta. Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1160.
(4) C. D. Barry, A. C. T. North, J. A. Glasel, R. J. P. Williams et A. V. Xavier, *Nature*, 232, 1971, p. 236.
(5) C. D. Barry, J. A. Glasel, A. C. T. North, R. J. P. Williams et A. V. Xavier, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 47, 1972, p. 166.

*Laboratoire de Chimie de Coordination, Centre de Saint-Jérôme,*
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Oxomonoperoxocomplexes du molybdène VI et du tungstène VI avec un coordinat tridentate : l'acide pyridine-2.6 dicarboxylique*. Note (*) de MM. **David Westlake, René Kergoat** et **Jacques-Emile Guerchais**, présentée par M. Fernand Gallais.

Deux nouveaux oxomonoperoxocomplexes heptacoordonnés du molybdène VI et du tungstène VI ont été isolés avec l'acide pyridine-2.6 dicarboxylique (dipic) par action de l'eau oxygénée. Leur formule est {MoO (O—O) ($H_2O$) dipic} et {WO (O—O) ($H_2O$) dipic}.

L'acide pyridine-2.6 dicarboxylique, appelé encore acide dipicolinique ($H_2$ dipic) de formule $\{ C_5H_3N(CO_2H)_2 \}$ peut se complexer de différentes manières avec des ions métalliques. Ainsi, si on lui reconnaît la possibilité de se comporter en coordinat tridentate, par l'intermédiaire de son atome d'azote et de deux atomes d'oxygène des fonctions acides en ortho, il se trouve que divers modes de liaisons ont été signalés dans la littérature. Avec des ions de lanthanoïdes par exemple, en solution aqueuse ([1]) et à l'état solide ([2]) différentes espèces chélatées ont été mises en évidence, de même avec des métaux de la première série de transition [([3]), ([4])]. Avec ces derniers exemples, les déterminations de structure moléculaire effectuées par diffraction de rayons X, font apparaître la coordination de l'acide dipicolinique soit sous forme chargée : $(\text{dipic})^{2-}$ ([5]) ou $(\text{H dipic})^{-}$ ([6]) soit sous forme neutre ($H_2$ dipic) ([5]) (il semble toutefois que le nombre de liaisons du coordinat soit toujours égal à 3). Avec le titane IV ([7]) et le vanadium V ([8]) des oxoperoxocomplexes moléculaires ou ioniques, mono ou dinucléaires, et heptacoordonnés ont été étudiés.

Dans le cas du molybdène et du tungstène, on sait qu'en milieu fortement concentré en ions $O_2^{2-}$, les espèces « diperoxo » ont tendance à se former [([9]), ([10]), ([11])]. Il nous a paru intéressant de mettre en concurrence, pour compléter la sphère de coordination des ions de transition, les coordinats « peroxo » avec d'autres, potentiellement tridentates. A cet effet, on a choisi l'acide pyridine-2.6 dicarboxylique, meilleur complexant que d'autres acides analogues tels que les acides diglycolique ou iminodiacétique, surtout pour de faibles valeurs du pH ([12]).

La méthode de préparation des complexes moléculaires est décrite ci-dessous. (Il faut noter que les conditions opératoires sont impératives, sinon la complexation n'a pas lieu.)

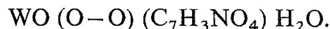
OXOPEROXO (PYRIDINE-2.6 DICARBOXYLATO) AQUO MOLYBDÈNE (VI) :



$$MoO\,(O-O)\,(C_7H_3NO_4)\,(H_2O).$$

On dissout 2,67 g ($16.10^{-3}$ moles) d'acide pyridine-2.6 dicarboxylique dans 90 ml d'eau à chaud (90-100°C) sous agitation continue. Après dissolution, on y ajoute une solution chaude de 2,55 g ($4.10^{-3}$ moles) de tétramolybdate d'ammonium $(NH_4)_2O$, $4MoO_3$, dissous dans 25 ml d'eau oxygénée à 110 volumes. Le mélange prend une coloration orangée. Afin d'abaisser le pH de la solution, on y ajoute cinq gouttes de $H_2SO_4$ concentré. Le chauffage, proche de l'ébullition, est maintenu de manière continue sous agitation, pendant évaporation de la solution jusqu'à un volume de 18 à 20 ml. Elle est alors placée sur bain de sable ou plaque chauffante à 35-40°C et après une journée environ, de beaux cristaux rouges se déposent. Ils sont lavés à l'eau et séchés à l'air. Si après évaporation trop prolongée, les cristaux se recouvrent d'une poudre jaune amorphe, ils peuvent en être séparés par lavage à l'eau distillée. On obtient 900 mg de produit environ.

OXOPEROXO (PYRIDINE-2.6 DICARBOXYLATO) AQUO TUNGSTÈNE (VI) :


$WO(O-O)(C_7H_3NO_4)H_2O$.

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour le complexe du molybdène. Les quantités de réactifs sont les suivantes : 1,67 g ($10^{-2}$ moles) d'acide dipicolinique dans 60 ml d'eau — 2,50 g ($10^{-2}$ moles) d'acide tungstique $H_2WO_4$ dans 40 ml d'eau oxygénée, cinq gouttes d'$H_2SO_4$ — évaporation sous ébullition jusqu'à 15 ml.

Il est courant qu'une certaine quantité d'acide dipicolinique précipite en même temps que les cristaux jaunes du complexe. Le mélange est repris au besoin plusieurs fois dans quelques millilitres d'eau oxygénée et évaporé à nouveau. L'élimination d'acide restant peut être faite par lavage à l'eau. Les quantités obtenues pour chaque préparation varient entre 100 et 300 mg.

Les résultats des dosages micro-analytiques, effectués au Service central de micro-analyse du C.N.R.S. sont donnés ci-dessous sous forme de pourcentages (entre parenthèses sont indiquées les valeurs théoriques).

$MoO(O-O)(C_7H_3NO_4)H_2O$ : C 25,55 (25,71), H 1,57 (1,55), N 4,54 (4,28), Mo 29,36 (29,34).

$WO(O-O)(C_7H_3NO_4)H_2O$ : C 20,28 (20,26), H 1,21 (1,21), N 3,47 (3,37), W 44,27 (44,30).

Les divers appareillages utilisés pour les différentes mesures physiques ont été décrits auparavant ([13]).

Pour obtenir le complexe de l'acide dipicolinique sur le molybdène ou le tungstène, les solutions à évaporer doivent avoir un pH inférieur à 1.

Les composés obtenus sont très stables à la température ordinaire, alors que des réactions effectuées avec l'acide iminodiacétique ne donnent lieu à aucune complexation sur le molybdène et le tungstène. Leurs spectres de diffraction X réalisés sur poudres sont superposables.

Les valeurs de la conductivité molaire équivalente à température ambiante ($\Lambda = 2,8\ \Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$ pour Mo et $4\ \Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$ par W) avec des solutions millimolaires dans l'acétonitrile, sont celles généralement rencontrées dans les mêmes conditions avec des complexes moléculaires.

Les spectres infrarouges révèlent la présence de nombreuses bandes d'absorption, la plupart d'entre elles étant attribuables à l'ion dipicolinate. Malgré cette relative complexité des spectres, tous deux d'ailleurs très ressemblants, il est possible d'attribuer les bandes de vibration ν (M=O), ν (O–O) et ν (M<O|O), M étant l'ion métallique (tableau).

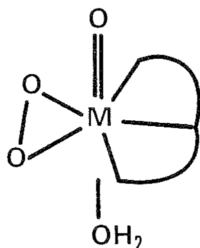
TABLEAU

| | Partie inorganique (position en $cm^{-1}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Spectres infrarouges | ν (Mo=O) | ν (O–O) | $\nu_{as}$ (M<O\|O) | $\nu_s$ (M<O\|O) | ν (O–H) |
| $MoO(O-O)(C_7H_3NO_4)(H_2O)$... | 977 m | 903 F | 598 f | 572 m | 3 340 |
| $WO(O-O)(C_7H_3NO_4)(H_2O)$.... | 983 m | 875 F | 602 f | 575 m | 3 400 |

F = fort; m : moyen; f : faible.

La présence de pic attribuable à la vibration de valence ν (O—H) aux fréquences indiquées dans le tableau, en plus des résultats analytiques, confirment la présence d'une molécule d'eau de coordination, faiblement liée au métal. Les mouvements de déformation δ (O—H) donnent lieu à des absorptions confondues avec celles dues aux vibrations d'élongation $\nu_{as}$ (O—C=O) de l'ion dipicolinate.

Le spectre RMN du proton ($^1H$) enregistré sur des solutions dans $CD_3CN$ est du type $AB_2$ pour l'ion dipicolinate. Les pics correspondants situés autour de $8,5.10^{-6}$ proviennent des protons en para (A) et méta (B) de l'azote. L'absence de résonance due à la molécule d'eau semble confirmer la faiblesse de la liaison de ce coordinat, situé probablement en *trans* du coordinat « oxo ». L'heptacoordination autour des ions métalliques est alors complétée par le groupement « peroxo » et l'ion tridentate dipicolinate, les liaisons à ces coordinats pouvant être situées autour de la direction $O=M-OH_2$ selon le schéma




Pour préciser la stéréochimie des différents complexes, on essaiera de vérifier la labilité de la liaison $M-OH_2$ par des réactions de substitution.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) I. GRENTHE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 360.
(2) D. L. HOOF, D. G. TISLEY et R. A. WALTON, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 1973, p. 200.
(3) J. FAUCHERRE, C. PETITFAUX et B. CHARLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1091.
(4) G. ANDEREGG, *Helv. Chem. Acta*, 43, 1960, p. 414.
(5) C. SARCHET, *Thèse Spécialité 3e cycle*, Lyon, 1972.
(6) P. QUAGLIERI, H. LOISELEUR et G. THOMAS, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 2583.
(7) J. MUHLEBACH, K. MULLER et G. SCHWARZENBACH, *Inorg. chim.*, 9, 1970, p. 2381.
(8) F. OFFNER et J. DEHAND, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 50.
(9) R. G. BEILES, R. A. SAFINA et E. N. BEILES, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 825.
(10) A. MITSCHLER, J. M. LE CARPENTIER et R. WEISS, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1260.
(11) R. KERGOAT et J.-É. GUERCHAIS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2304.
(12) G. ANDEREGG et E. BOTTARI, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 887.
(13) R. KERGOAT et J.É-. GUERCHAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2932.

D. W. :
*Birkbeck College, University of London,*
*London WC 1,*

R. K. et J.-É. G. :
*Laboratoire de Chimie minérale, U. E. R. Sciences,*
*Université de Bretagne occidentale,*
*6, avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

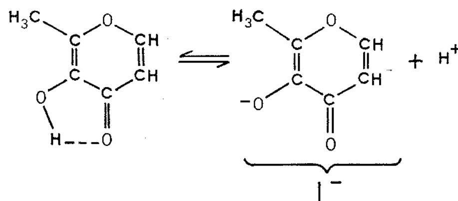
CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes du nickel (II) avec la 3-hydroxy-2-méthyl-4-pyrone (ou maltol)*. Note (*) de M^me^ **Chedlia Makni**, MM. **Bouraoui Regaya**, **Michel Aplincourt** et **Charles Kappenstein**, présentée par M. Fernand Gallais.

La 3-hydroxy-2-méthyl-4-pyrone ou maltol, symbolisée par LH, forme avec le nickel (II) les complexes $NiL^+$, $NiL_2$ et $NiL_3^-$ qui ont été mis en évidence par spectrophotométrie.

Les valeurs des constantes globales de stabilité, déterminées par potentiométrie à 20°C en milieu $NaClO_4$ 2 M, sont $\log \beta_1 = 5{,}48 \pm 0{,}05$, $\log \beta_2 = 9{,}80 \pm 0{,}06$ et $\log \beta_3 = 12{,}50 \pm 0{,}15$.

Un composé solide $NiL_2(OH_2)_2$ a été isolé et étudié.

La structure du maltol est celle d'une α-dicétone énolisée, ionisable en solution.




La présence de doublets électroniques libres sur l'atome d'oxygène du groupemen carbonyle, permet d'envisager la formation de complexes métalliques dans lesquels l'anion $L^-$ est un coordinat bidentate formant des cycles à cinq chaînons.

La détermination de la constante d'acidité est faite par titrage acido-basique. Le $pK_a$ calculé au point de demi-neutralisation est de $8{,}77 \pm 0{,}02$ (valeur expérimentale moyenne sur cinq mesures).

TABLEAU

| $[Ni^{2+}]$ (M) | Maltol (M) | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ | $\log \beta_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $0{,}0048_5$ | 0,035 | 5,52 | 9,89 | 12,65 |
| 0,0098 | 0,070 | 5,44 | 9,77 | 12,46 |
| 0,0098 | 0,040 | 5,49 | 9,82 | 12,58 |
| 0,0196 | 0,080 | 5,44 | 9,76 | 12,34 |
| 0,0196 | 0,060 | 5,45 | 9,75 | 12,36 |

Valeurs moyennes : $\log \beta_1 = 5{,}48 \pm 0{,}05$,
$\log \beta_2 = 9{,}80 \pm 0{,}06$,
$\log \beta_3 = 12{,}50 \pm 0{,}15$.

Les ions complexes formés en solution par ce coordinat sont mis en évidence par spectrophotométrie d'absorption dans le visible. Pour un rapport nickel/complexant donné, l'élévation du pH, qui provoque la formation d'anions $L^-$ dans la solution, entraîne une évolution du spectre visible indiquant la formation probable d'un ou plusieurs complexes. La figure 1 représente l'évolution de la transition ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ (autour de 700 nm) pour des solutions 0,009 M en nickel et 0,077 M en maltol.

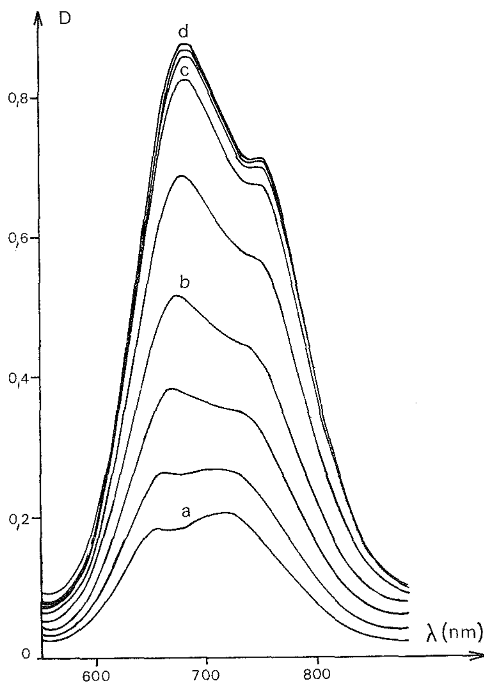



Fig. 1. — Influence du pH
sur le spectre d'une solution 0,009 M en $Ni^{2+}$ et 0,077 M en maltol — cuves de 10 cm.
(*a*) pH = 3,00; (*b*) pH = 6,00; (*c*) pH = 7,94; (*d*) pH = 9,98.

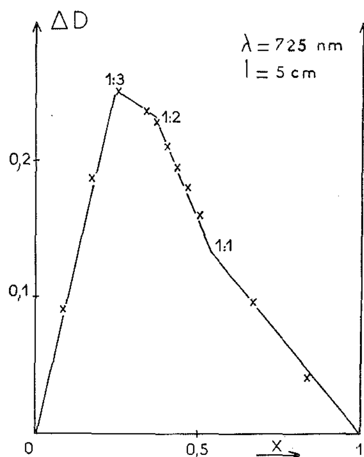



Fig. 2. — Écarts à l'additivité de la densité optique de mélanges équimolaires (0,06 M) de $Ni^{2+}$ et de maltol à pH 7 en fonction de leur proportion en nickel.

La méthode des variations continues [1] permet de déterminer, pour les complexes formés, le rapport stœchiométrique nickel/complexant. L'exemple donné sur la figure 2 indique la formation de complexes de rapport 1/1, 1/2 et 1/3. La concentration des solu-

tions équimoléculaires est, dans ce cas, 0,06 M, le pH est fixé à 7, la proportion $x$ de $Ni^{2+}$ définit la composition du mélange, $\Delta D$ est la différence entre la densité optique expérimentale et la densité optique additive du mélange.

Ensuite en utilisant la méthode potentiométrique de J. Bjerrum [2] et la détermination graphique des constantes selon Rossotti et Rossotti [3], nous avons calculé par une méthode de moindres carrés les constantes de formation des composés de formule générale $NiL_n$ ($n = 1$, 2 ou 3) (tableau).

Pour toutes les solutions étudiées, le nombre de formation $\bar{n}$ atteint des valeurs proches de 3 (*fig.* 3) ce qui confirme la formation de trois complexes successifs allant jusqu'au

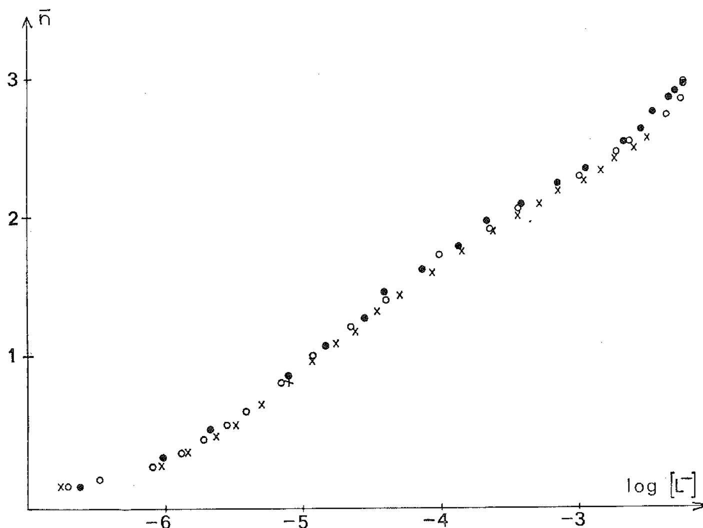



Fig. 3. — Courbes de formation $\bar{n} = f(\log[L^-])$ :
● $Ni^{2+}$ $0{,}0048_5$ M maltol 0,035 M,
○ $Ni^{2+}$ 0,0098 M maltol 0,040 M,
+ $Ni^{2+}$ 0,0196 M maltol 0,060 M.

rapport métal/coordinat : 1/3. Nous n'avons pas envisagé la formation de complexes polynucléaires car les courbes de formation obtenues (*fig.* 3) sont identiques pour différentes concentrations en nickel.

Par ailleurs, un composé solide a été obtenu à partir d'une solution 0,02 M en nicke et 0,04 M en maltol. Le pH est fixé à 7 par addition de soude. Le préci pité vert jaune formé au bout de 48 h, est filtré, lavé à l'eau puis séché sur actigel.

L'analyse donne pour la formule $Ni(C_6H_5O_3)_2(OH_2)_2$ :

Calculé %, C 41,78; H 4,16; $H_2O$ 10,45;

Trouvé %, C 41,83; H 4,09; $H_2O$ 10,40.

Le moment magnétique après correction du diamagnétisme est, à température ordinaire, égal à 3,25 MB.

Le spectre électronique de réflexion visible et proche infrarouge présente bien une large bande d'absorption à 700 nm (14 300 $cm^{-1}$) pouvant être attribuée à la transition $^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ dans une entourage octaédrique du nickel. Les épaulements obtenus

à 400 nm (25 000 $cm^{-1}$) et 1 000 nm (10 000 $cm^{-1}$) paraissent confirmer cette hypothèse de structure. L'analyse thermogravimétrique indique le départ des deux molécules d'eau entre 70 et 140°C.

Les constantes de stabilité des complexes formés entre le nickel (II) et le maltol sont un peu supérieures à celles obtenues dans notre laboratoire, avec un coordinat analogue, l'acide kojique ([4]). Dans les mêmes conditions expérimentales (20°C, milieu $NaClO_4$ 2 M), le $pK_a$ de l'acide kojique est égal à 7,94 et les constantes de formation des complexes formés avec le nickel sont : $\log \beta_1 = 4{,}91$, $\log \beta_2 = 8{,}90$ et $\log \beta_3 = 11{,}51$. Ceci peut simplement s'expliquer par la différence d'acidité des coordinats, les valeurs des constantes de stabilité varient généralement dans le même sens que les valeurs des $pK_a$ ([5]) pour des coordinats analogues.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

([1]) P. Job, *Ann. Chim. Phys.*, 9, 1928, p. 113.

([2]) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.

([3]) F. J. C. Rossotti et H. S. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p 1166.

([4]) C. Gerard, *Thèse* 3e *cycle*, Faculté des Sciences de Reims, 1974.

([5]) F. J. C. Rossotti dans J. Lewis et R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry*; Interscience Publishers Inc , New York, 1960, p. 54.

*Laboratoire de Chimie minérale I,*
*Faculté des Sciences de Reims,*
*Moulin de la Housse,*
B. P. n° 347,
51062 *Reims Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude du système binaire dichloro-3.5 phénol-diméthyl-2.6 phénol.*

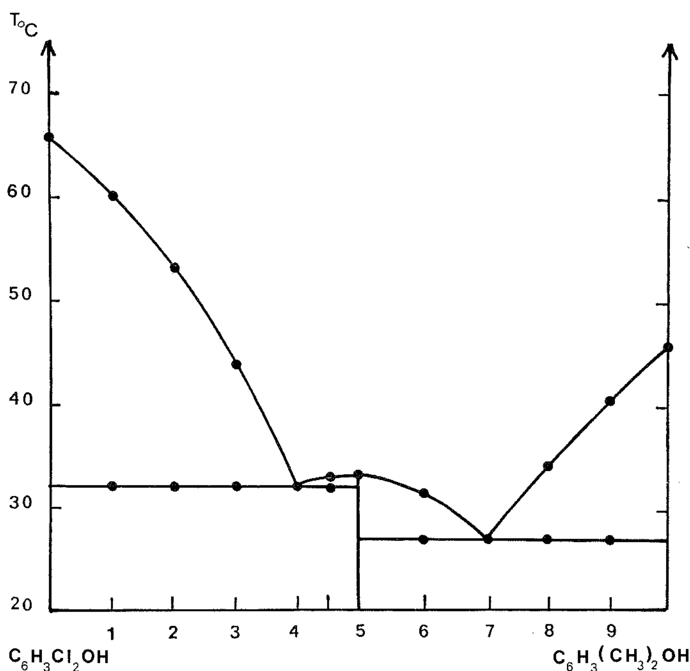
Note (*) de Mlle **Claude Bavoux**, présentée par M. Jean Wyart.

Une étude du système dichloro-3.5 phénol-diméthyl-2.6 phénol a permis de mettre en évidence l'existence d'un composé moléculaire défini pour un mélange équimoléculaire des deux phénols.
La maille cristalline de ce composé est monoclinique; ses paramètres ont pour valeur :

$$a = 12,53\ \text{Å};\quad b = 4,63\ \text{Å};\quad c = 13,08\ \text{Å};\quad \beta = 114°;\quad Z = 2.$$

Le groupe spatial est $P\,2_1$.

Dans le cadre de l'étude entreprise au laboratoire sur les systèmes binaires dont l'un des composants est un phénol chloré (1) nous avons cherché à connaître le mode d'agencement obtenu pour les différents mélanges dichloro-3.5 phénol-diméthyl-2.6 phénol. Cette étude s'avérait d'autant plus intéressante que les deux phénols en présence, bien que ne portant




pas les substituants chlore et méthyle sur les mêmes carbones, avaient des mailles très voisines, le même groupe spatial et des structures analogues [(2), (3)].

Diagramme d'équilibre (dichloro-3.5 phénol-diméthyl-2.6 phénol). — Il a été obtenu à partir de données thermiques et cristallographiques : nous avons mesuré la température de cristallisation commençante puis le palier de cristallisation complète de bains fondus; les mélanges à « *n* » moles de diméthylphénol pour $(10-n)$ moles de dichlorophénol (*n* variant de 0 à 10) ont été étudiés ainsi que le mélange à 4,5 moles de diméthyl phénol pour 5,5 moles du dérivé chloré. Nous avons aussi réalisé des clichés de Weissenberg avec les premiers cristaux formés au sein du mélange pendant son refroidissement.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Pour la concentration équimolaire, il y a formation d'un composé défini qui a été caractérisé par son point de fusion (33,4°C) et par les données cristallographiques relatives à sa maille.

Le diagramme indique la présence de deux eutectiques, l'un dont le point de fusion est 32,2°C et la composition de six molécules de dichlorophénol pour quatre du dérivé méthylé, l'autre dont le point de fusion est 27°C et la composition de trois molécules du composé chloré pour sept de diméthylphénol.

L'analyse radiocristallographique effectuée sur les premiers cristaux formés dans tous ces mélanges indique qu'il y a cristallisation du dichlorophénol lorsque la teneur en diméthylphénol est inférieure à 40 %, puis du composé équimoléculaire lorsque cette concentration est comprise entre 40 et 70 % et enfin du diméthylphénol lorsque celle-ci est supérieure à 70 %. Des vérifications par chromatographie en phase gazeuse, sur quelques échantillons, montrent qu'il y a toujours moins de 4 % de traces de l'autre phénol.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSÉ DÉFINI. — Elle a été réalisée sur monocristaux à l'aide de clichés de cristal tournant et de Weissenberg.

La maille est monoclinique, le groupe spatial est $P\,2_1$ et les paramètres ont pour valeur

$$a = 12{,}53\,\text{Å}; \quad b = 4{,}63\,\text{Å}; \quad c = 13{,}08\,\text{Å}; \quad \beta = 114°; \quad V = 693\,\text{Å}^3.$$

$$d_{\text{cal}} = 1{,}36\,\text{g/cm}^3$$

Il y a deux molécules du composé dans une maille.

Ce composé s'avère particulièrement intéressant pour étudier la réactivité chimique d'une association bien définie entre deux corps organiques. C'est pour cette raison que nous poursuivons la détermination de sa structure cristalline ainsi que l'étude de la morphologie de ses cristaux.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) M. PERRIN, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Lyon, 1974.
(2) C. BAVOUX et A. THOZET, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 2603.
(3) D. ANTONA, F. LONGCHAMBON, M. T. VANDENBORRE et P. BECKER, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 1372.

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
*Université Claude Bernard (Lyon I),*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale de* $CrUS_3$. Note (*) de MM. **Henri Noël**, **Jean Padiou** et **Jacques Prigent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sulfure d'uranium et de chrome $CrUS_3$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace P *n a m*, avec quatre motifs par maille. Le chrome (II), en position (4 *a*), a un environnement octaédrique déformé, et l'uranium (IV), en position (4 *c*), occupe un site 8-prismatique d'atomes de soufre, en positions (4 *c*) et (8 *d*). Les positions atomiques sont données avec R = 0,047.

Parmi les combinaisons des systèmes MX-$UX_2$ [(1), (2), (3)], où M est un élément 3 *d* et X = S, Se, les chalcogénures $MUX_3$ cristallisent dans le système orthorhombique; les sulfures $MUS_3$ (M = V, Cr, Co, Ni) sont isotypes de quelques sulfures ternaires de lanthanides, en particulier $ScYS_3$, dont la structure a été déterminée sur monocristal (4). Nous avons fait une étude structurale complète de $CrUS_3$ afin de préciser les environnements et les distances interatomiques.

Le monocristal a été préparé par la méthode de transport en phase gazeuse : 700 mg environ de $CrUS_3$ + 5 mg d'iode ont été introduits dans un tube de silice de dimensions 2 $cm^2 \times 10$ cm, scellé sous vide, et placé, pendant une semaine, dans un four, avec un gradient thermique 1 090-1 000°C. Dès monocristaux dont la taille peut atteindre 1 mm se forment alors dans la zone froide.

TABLEAU

| | U (4 *c*) | Cr (4 *a*) | $S_1$ (4 *c*) | $S_2$ (8 *d*) |
|---|---|---|---|---|
| *x/a* | 0,38288 (9) | 0 | 0,0421 (6) | 0,3285 (4) |
| *y/b* | 0,0518 (1) | 0 | 0,8594 (8) | 0,8320 (5) |
| *z/c* | 0,25 | 0 | 0,25 | 0,5590 (3) |
| $\beta_{11}$ | 0,00346 (7) | 0,0072 (4) | 0,0063 (6) | 0,0052 (4) |
| $\beta_{22}$ | 0,0082 (1) | 0,0080 (5) | 0,010 (3) | 0,0068 (6) |
| $\beta_{33}$ | 0,00309 (5) | 0,0033 (2) | 0,0026 (4) | 0,0030 (2) |
| $\beta_{12}$ | 0,0006 (1) | −0,0010 (4) | −0,0028 (7) | 0,0000 (4) |
| $\beta_{13}$ | 0 | −0,0010 (4) | 0 | 0,0000 (3) |
| $\beta_{23}$ | 0 | 0,0002 (3) | 0 | 0,0002 (3) |

Les paramètres cristallins sont : *a* = 7,163 Å; *b* = 6,095 Å; *c* = 8,851 Å. Les mesures de densité imposent quatre motifs $CrUS_3$ par maille ($d_{exp}$ = 6,50; $d_{calc}$ = 6,63). Les extinctions systématiques relevées sur les indices *h k l* sont caractéristiques des groupes spatiaux P *n a* $2_1$ ou P *n a m*.

Un monocristal de dimensions homogènes a été sélectionné et usé pour former une sphère de rayon moyen R = 0,092 mm. Les intensités de diffraction correspondant à 965 plans indépendants, mesurées sur diffractomètre automatique « Nonius » Cad 4 à la longueur d'onde $\lambda$ $M_0$ $K_\alpha$ = 0,7107 Å, ont été corrigées de l'absorption ($\mu$ = 556 $cm^{-1}$) et des facteurs de Lorentz et de polarisation. Après mise à l'échelle des intensités par la méthode de Wilson, les positions des atomes d'uranium et de chrome ont été déterminées par l'exploitation, dans le groupe d'espace P *n a* $2_1$, de la fonction de Patterson tridimensionnelle calculée avec une périodicité de 2/120 sur les trois directions cristallographiques principales.

Après un premier affinement des positions atomiques de ces deux atomes à l'aide du programme SF LS-5 ([5]), le calcul des séries de Fourier des différences ($F_0$-$F_c$) nous donne les positions des atomes de soufre. Une série d'affinements portant alors sur l'ensemble des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes B conduit alors à un facteur de reliabilité R = 0,07.

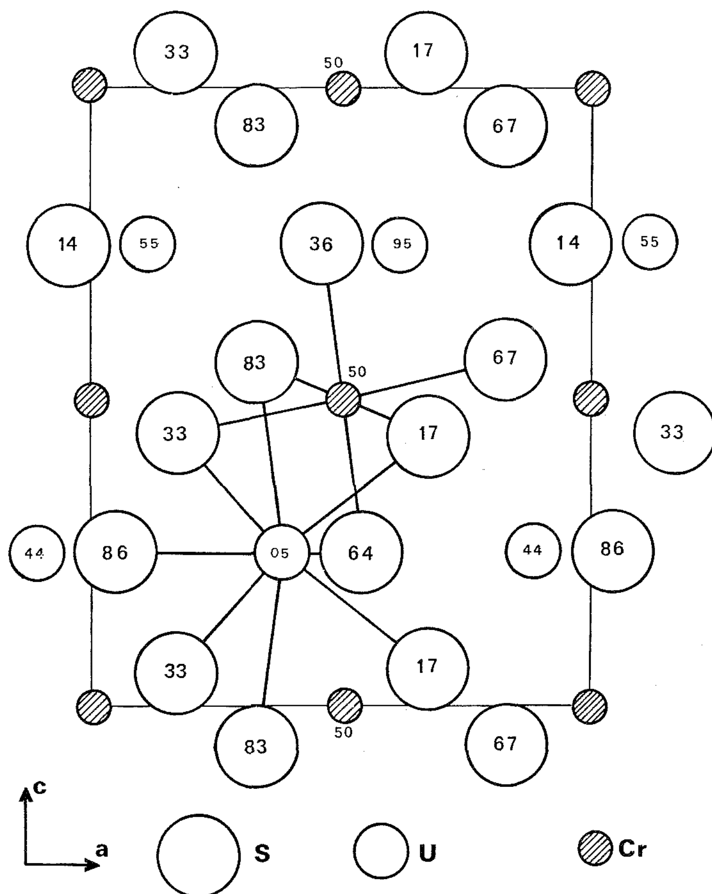



Fig. 1

A ce stade, l'examen des coordonnées réduites des divers atomes et de la matrice des corrélations entre les paramètres de position (et d'agitation) montre que deux des atomes de soufre, très fortement corrélés, ne peuvent être considérés comme indépendants : leur équivalence impose une nouvelle définition de leurs cotes dans les positions 8 *d* du groupe spatial centrosymétrique P *n a m*. Le troisième atome de soufre et l'uranium occupant alors des positions (4 *c*) et le chrome la position spéciale (4 *a*).

Trois cycles d'affinement portant sur les positions atomiques ainsi définies et les facteurs d'agitation thermique anisotrope $\beta_{ij}$ conduisent à R = 0,047.

Le tableau donne les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les nombres entre parenthèses représentent les écarts-types portant sur le dernier chiffre significatif. La figure 1 représente une projection suivant l'axe *b*.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — Le groupe spatial P *n a m* impose que tous les atomes équivalents forment des plans perpendiculaires à l'axe *c* (*fig.* 1).

La structure est constituée :

— de plans d'uranium et soufre ($S_1$) aux cotes $z = 1/4$ et $3/4$;

— de plans de chrome aux cotes $z = 0, 1/2$.

— de plans de soufre ($S_2$), de part et d'autre des plans de chrome, aux cotes $z_{S_2} = z_{Cr} \pm 0{,}06$.

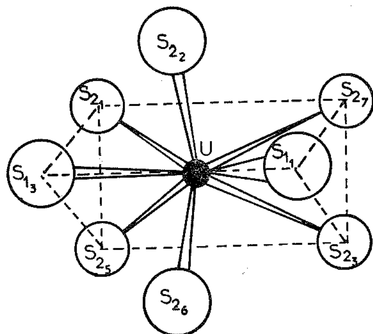



Fig. 3

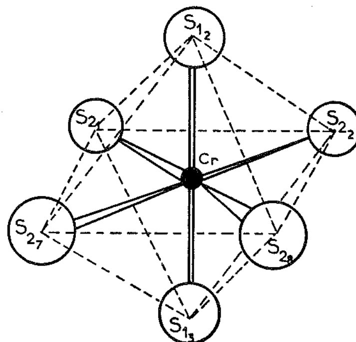



Fig. 2

| | |
|---|---|
| $U\text{-}S_{1_1} = 2{,}75$ Å, | $U\text{-}S_{2_7} = 2.76$ Å, |
| $U\text{-}S_{1_3} = 2{,}71$ Å' | $U\text{-}S_{2_3} = 2{,}76$ Å, |
| $U\text{-}S_{2_1} = 2{,}84$ Å, | $U\text{-}S_{2_2} = 3{,}07$ Å, |
| $U\text{-}S_{2_5} = 2{,}84$ Å, | $U\text{-}S_{2_6} = 3{,}07$ Å. |

| | |
|---|---|
| $Cr\text{-}S_{2_8} = 2{,}42$ Å, | $Cr\text{-}S_{2_7} = 2{,}62$ Å, |
| $Cr\text{-}S_{2_1} = 2{,}42$ Å, | $Cr\text{-}S_{1_2} = 2{,}39$ Å, |
| $Cr\text{-}S_{2_2} = 2{,}62$ Å, | $Cr\text{-}S_{1_3} = 2{,}39$ Å. |

Le chrome a un environnement octaédrique déformé (*fig.* 2) : les angles entre les axes de l'octaèdre sont de 92, 94 et 95°; deux distances axiales Cr-S sont plus longues (2,6 Å) que les quatre autres (2,4 Å), ce qui caractérise l'effet Jahn-Teller relatif au Cr (II); la distance moyenne Cr-S (2,48 Å) est, du reste, compatible avec la présence de Cr (II) en site octaédrique.

Chaque atome de soufre est commun à deux octaèdres et l'angle Cr-S-Cr est de 135°30′ dans la direction (001).

L'uranium est coordiné par huit atomes de soufre : les distances U-S sont comprises entre 2,71 et 2,84 Å dans un environnement trigonal prismatique; deux autres atomes de soufre sont situés au-dessus de deux faces dièdres, avec des distances *d* (U-S) = 3,07 Å (*fig.* 3).

Nous remarquons que les valeurs des distances uranium-soufre (2,71 à 3,07 Å) sont nettement moins dispersées que les distances yttrium-soufre (2,69 à 3,41 Å) dans le sulfure isotype $ScYS_3$.

La valeur moyenne *d* (U-S) = 2,85 Å est à comparer aux distances trouvées dans les sulfures binaires où l'uranium est à l'état d'oxydation IV :

*d* (U-S) = 2,77 Å dans $US_2$ α (U en coordinence 6);

2,82 Å dans $U_2S_3$ (U en coordinence 7);

2,89 Å dans $US_2$ β (U en coordinence 9).

En dépit d'une distribution des charges différente : A (III) B (III) $S_3$ et A (II) B (IV) $S_3$, l'identité structurale entre les sulfures de type $ScYS_3$ et $CrUS_3$ s'explique aisément en considérant :

— que les rapports $r$ (A)/$r$ (B) entre les rayons « ioniques » de A et B sont, dans les deux cas, du même ordre de grandeur;

— L'affinité de A (Sc ou Cr) pour les sites octaédriques et l'aptitude de B (yttrium ou uranium) à accepter des coordinences de type prismatique.

(*) Séance du 18 novembre 1974.

(1) H. Noël, J. Padiou et J. Pricent, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 206.
(2) H. Noël, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 463.
(3) N. Noël, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 513.
(4) N. Rodier et P. Laruelle, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2127.
(5) C. T. Prewitt, *Fortran IV Full Matrix Cristallographic least squares Program*, SFL S-5, 1966.

*Université de Rennes,*
*Équipe associée au C.N.R.S.,*
*Laboratoire de Chimie Minérale B,*
*avenue du Général Leclerc,*
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'acidité de composés hydroxylés de l'étain* (IV) : *les acides α- et β-stanniques.* Note (*) de MM. **Jacques Sautereau**, **Maxime Lepatey** et **Jean-Michel Bloch**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les acides α et β-stanniques, définis par leurs préparations, se comportent de manière identique vis-à-vis des électrolytes; ils ne présentent aucun caractère amphotère et ne fixent pas d'anions; en milieu neutre ou peu alcalin, 10 à 90 milliéquiv. de cations pour 100 g se fixent d'autant plus facilement que la valence de ces derniers est plus élevée. En présence d'un excès de base, le taux de proton acide augmente et peut atteindre un proton pour trois atomes d'étain.

Les acides α- et β-stanniques, désignés ci-dessous respectivement par (I) et (II), ont fait l'objet de nombreuses recherches quant à leur structure et leurs propriétés adsorbantes [(1), (2), (3)]. Cependant il n'apparaît pas qu'une étude systématique de leur acidité ait été entreprise; ils ont été considérés comme des hydroxydes amphotères (4), comme des acides correspondant aux stannates, sels beaucoup mieux connus, ou comme des gels adsorbants de nombreuses substances (5).

Nous préparons (I) et (II) depuis plusieurs années : ils sont purifiés par électrodialyse, lyophilisés et conservés à la température ambiante; ils restent parfaitement constants, correspondent aux formules $SnO_2$, 1,25 $H_2O$ (I) et $SnO_2$, $H_2O$ (II), et sont définis par leurs diagrammes d'analyse thermique et leurs spectres infrarouges (6).

Leur caractère amphotère a été étudié :

— en cherchant à mettre en évidence un éventuel caractère basique et une fixation d'anions;

— le caractère acide a été mesuré grâce à des dosages en retour en présence d'un excès de base, et en déterminant la capacité de fixation et d'échange des cations en fonction du pH.

1. Le caractère basique s'est révélé inexistant; HCl, HBr, $HClO_4$ concentrés dissolvent (I) et (II), mais il n'y a pas d'acidité consommée. Il peut se former des complexes du type chlorostannique, dont l'acidité a pu être déterminée, mais elle est sans rapport avec (I) et (II). De plus, il n'y a aucune fixation d'anions : $Cl^-$, $ClO_4^-$, $CrO_4^{2-}$, des colorants anioniques (méthylorange, eriochromecyanine, ...) ne se fixent pas sur nos produits.

2. Le caractère acide a été étudié en traitant sous azote (I) et (II) par un excès de base forte mono- ou divalente, et en dosant l'excès par potentiométrie et conductimétrie. 110 milliéquiv. de base monovalente, et 200 milliéquiv. de Ca $(OH)_2$, sont neutralisés par 100 g de (I) et (II). Ce résultat est très inférieur à la valeur que l'on calcule à partir des ions $[Sn(OH)_6]^{2-}$ ou $(SnO_3)^{2-}$, soit 2 $H^+$ acides pour 1 Sn. D'ailleurs, $Na_2$ $[Sn(OH)_6]$, traité par un acide, fournit une courbe potentiométrique présentant un point d'inflexion à pH 8,5, comparable à celui observé dans les dosages en retour de (I) et (II) : cette inflexion pourrait correspondre à une condensation de plusieurs anions stanniques, la précipitation de (I) et (II) n'intervenant qu'à pH 6,5. Les valeurs trouvées permettent de calculer l'existence d'un $H^+$ mobile pour 5 Sn avec NaOH et KOH, 1 $H^+$ pour 3 Sn avec Ca $(OH)_2$.

La condensation semble progressive et augmente de pH 10 à 6; inversement le taux de protons échangeables augmente lorsque le pH passe de 7 à 9, comme le montrent les résultats ci-dessous.

3. La capacité de fixation des cations a été étudiée par Donaldson [5], et par Renault [7] en milieu hydro-organique; ces auteurs pensent que les cations divalents de la première série de transition se fixent d'autant plus que leur $pK_a$ est plus petit. Nos résultats montrent que la fixation cationique est d'autant plus facile que la valence de l'ion est plus élevée, et d'autant plus forte que la solution d'électrolyte employée est plus basique; mais parfois une précipitation supplémentaire d'hydroxyde ne peut être évitée.

Les déterminations ont été faites : en traçant les isothermes d'adsorption en fonction de la force ionique, et en adaptant la méthode de Glaeser [8], utilisée pour mesurer la capacité d'échange ionique des minéraux argileux : des quantités croissantes d'électrolyte sont ajoutées à des masses identiques d'adsorbant. Le diagramme représentant la quantité de cation en excès en fonction de la quantité offerte, est une droite qui, prolongée jusqu'à l'axe des $x$, fournit la capacité de fixation cationique. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau.

TABLEAU

| Ions | pH des solutions d'électrolytes | Fixation sur (I) et (II) en milliéquiv. (% g) — en solution $10^{-2}$ M | pH de début de précipitation des hydroxydes [9] — en solution $10^{-2}$ M |
|---|---|---|---|
| $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$ | ≦ 7 | 0 | – |
| | 9,3 | 35 | – |
| $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Ba^{2+}$ | < 6 | 0 | 9,5 à 13,9 |
| | 6 à 7 | 20 | |
| | 9,3 | 90 | |
| $Mn^{2+}$ | 6,8 | 30 | 8,5 |
| $Ni^{2+}$ | 6,1 | 0 | 7 |
| | 7 | 50 | |
| $Zn^{2+}$ | 6,5 | 20 | 6,5 |
| | 7 | 50 | |
| $Cu^{2+}$ | 5,6 | 35 | 5 |
| | 6,6 | 110 | |
| $Ce^{3+}$ | 5,3 | 6,5 | 7,5 |
| $Ce^{4+}$ | 0 | 12,5 | 1 |
| Bleu de méthylène | 6,9 | 2 | |

La fixation cationique est identique avec (I) et (II) : elle semble d'autant plus facile que la valence de l'ion est élevée. En milieu neutre ou légèrement acide, 20 à 30 milliéquiv. de cations se fixent pour 100 g, sauf avec les cations alcalins. Cependant, avec les métaux de la première série de transition, on constate un début d'hydrolyse, et le taux de fixation augmente lorsque le pH de précipitation de l'hydroxyde est plus petit. A pH 9,3, tous les cations se fixent. En opérant en solution de plus en plus concentrée, l'isotherme obtenue tend vers une limite qui correspond aux valeurs trouvées en employant un excès de base, sauf avec les sels hydrolysables pour lesquels la limite est supérieure. Le milieu basique

semble donc provoquer une décondensation de (I) et (II). Les fixations cationiques obtenues en milieu neutre sont entièrement réversibles : on est donc bien en présence d'un échange ionique.

*En résumé*, les acides α- et β-stanniques se comportent de façon identique : ils ne présentent aucun caractère amphotère, fixent de façon réversible, en milieu neutre ou légèrement alcalin, de 10 à 90 milliéquiv. de cations pour 100 g, d'autant plus facilement que la valence de ces derniers est plus élevée. Une hydrolyse suivie d'une adsorption irréversible de sel basique est parfois observée, ce qui pourrait permettre la préparation facile d'oxydes fixés sur le substrat stannique, par calcination des produits obtenus. En milieu plus alcalin, les dosages semblent mettre en évidence une décondensation progressive : on aurait un proton mobile pour 5 Sn en milieu sodique, un proton pour 3 Sn en présence de bases divalentes.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) S. Durand et E. Masdupuy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1844.
(2) S. Sykora et Z. Kolarik, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 29, 1964, p. 1350.
(3) M. J. Fuller, *Chem. and Ind.*, 1972, p. 96.
(4) A. K. Dey, S. Ghosh, *Proc. Nat. Acad. Sc. India.*, 15 A, 1946, p. 143.
(5) J. D. Donaldson et M. J. Fuller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 1083 et 2841; 32, 1970, p. 1703.
(6) M. Lepatey, J. Sautereau et J. M. Bloch, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 755.
(7) N. Renault, *Anal. Chim. Acta*, 70, 1974, p. 469.
(8) R. Glaeser, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1179.
(9) G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution*, Masson, Paris, 1969.

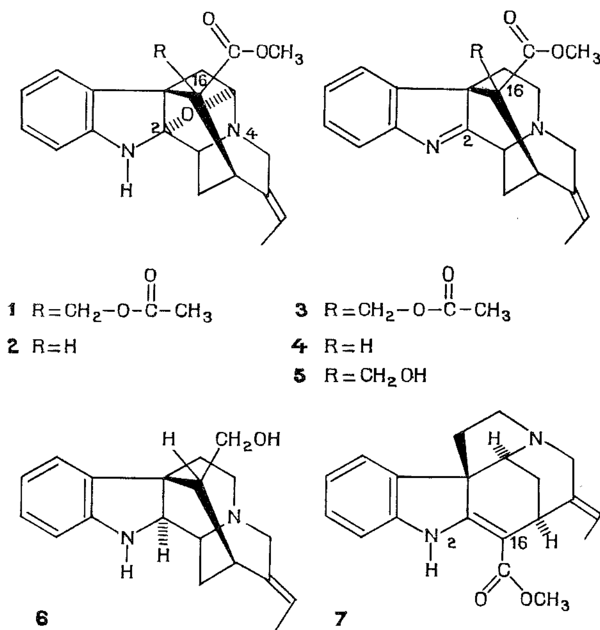
*Laboratoire de Chimie minérale et analytique,*
*Faculté des Sciences,*
*Ile du Saulcy,*
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes du* Picralima nitida XI ([1]). *Méthylène-indolines, indolénines et indoléniniums,* X ([2]). *Passage de la picraline à l'akuammiline.* Note (*) de

Mmes **Michèle Doe de Maindreville, Louisette Le Men-Olivier,** MM. **Jean Lévy** et **Jean Le Men,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Deux corrélations chimiques directes entre la picraline **1** et l'akuammiline **3** confirment les résultats antérieurs et précisent la configuration 16 R de l'akuammiline.

La structure **3** attribuée [([1]), ([3]), ([4])] à l'akuammiline résulte de l'étude des spectres, de la transformation de la désacétylakuammiline **5** ou de la désacétyl-desformoakuammiline **4** en akuammicine **7** sous l'action d'une base, et de la réduction de la désacétyl-desformoakuammiline **4** en desformopicralinol **6** sous l'action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium.




Les corrélations exposées ci-dessous confirment les résultats antérieurs, et montrent au surplus que l'akuammiline **3** possède la même configuration 16R que la picraline **1**.

Traitée pendant 20 mn par un poids égal de cyanoborohydrure de sodium dans l'acide acétique à 100°, la désacétyldesformopicraline **2** donne naissance, avec un rendement de 55 %, à un composé identique en tous points (spectres infrarouges, ultraviolets, de RMN, de masse; point de fusion et pouvoir rotatoire) à la désacétyldesformoakuammiline **4**.

Dans les mêmes conditions expérimentales, la picraline **1** engendre un dérivé identique en tous points à l'akuammiline **3**.

Le cyanoborohydrure de sodium réalise ici l'hydrogénolyse du pont éther-oxyde de dicarbinolamine du seul côté de l'azote basique N (4), laissant le carbone C (2) à son degré d'oxydation initial. Ce fait doit être rapproché de la résistance de l'enchaînement indolénine de l'akuammiline **3** vis-à-vis du borohydrure de sodium ([3]).

(*) Séance du 7 octobre 1974.

([1]) Alcaloïdes du *Picralima nitida X* : L. Olivier, J. Lévy, J. Le Men, M.-M. Janot, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 868.

([2]) Méthylène-indolines, indolénines et indoléniniums IX : G. Hugel, J. Lévy et J. Le Men, *Tetr. Lett.*, 1974, p. 3109.

([3]) L. Olivier, J. Lévy, J. Le Men, M.-M. Janot, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *Ann. pharm. fr.*, 22, 1964, p. 35.

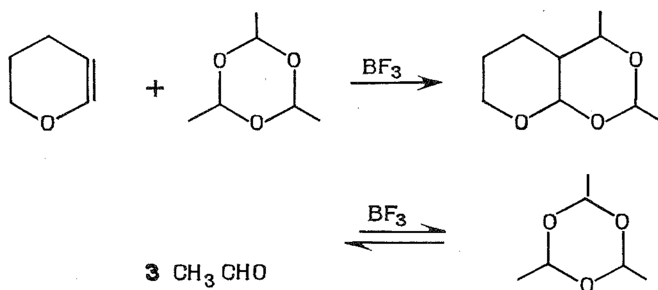
([4]) J.-L. Pousset, J. Poisson, L. Olivier, J. Le Men et M.-M. Janot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5538.

*Laboratoire de Transformations*
*et Synthèse de Substances naturelles,*
(*E. R. A. au C. N. R. S. n°* 319),
*Faculté de Pharmacie,*
51, *rue Cognacq-Jay,*
51096 *Reims Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et alcoolyse des diméthyl-*2.4 *trioxa-*1.3.8 *décalines*. Note (*) de M. **Daniel Couturier**, Mlle **Anne-Marie Rouzeré** et M. **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du paraldéhyde avec le Δ 2-dihydropyranne donne trois stéréoisomères de la diméthyl-2.4 trioxa-1.3.8 décaline, qui ont été isolés. L'alcoolyse de ces isomères fournit deux couples *cis* et *trans* d'alcoxy-2 (hydroxy-1 éthyl)-3 tétrahydropyrannes.

Les acétals s'additionnent sur les oxydes vinyliques en milieu acide [1]; la réaction a notamment été effectuée à partir du dihydropyranne [2]. On obtient dans ce cas des alcoxy-2 (alcoxy-1 éthyl)-3 tétrahydropyrannes dont les substituants en 2 et 3 sont respectivement en positions axiale et équatoriale. La condensation du paraldéhyde et du dihydropyranne fournit des composés bicycliques nouveaux les diméthyl-2.4 trioxa-1.3.8 décalines (TOD) dont la formation s'interprète par les équations suivantes :




La première équation fera l'objet d'une étude particulière. Une valeur inférieure à 1 du rapport paraldéhyde sur dihydropyranne, conduit à une consommation maximale des réactifs et à un rendement optimal en trioxadécaline, ce qui justifie le second équilibre. La réaction est effectuée en introduisant goutte à goutte l'oxyde vinylique dans le paraldéhyde à 50°; la vitesse de la réaction de condensation est alors très supérieure à celle de la polymérisation du dihydropyranne. Ce dernier est ainsi consommé dès son introduction dans le milieu réactionnel qui contient un excès de paraldéhyde.

Les isomères peuvent être séparés par distillation à travers une colonne de 80 plateaux théoriques ou par chromatographie préparative en phase vapeur sur colonne imprégnée de 15 % de « carbowax » 20 M et 5 % de potasse. Ils seront repérés 1, 2 ou 3 par l'ordre de leur passage en CPV.

*RMN des stéréoisomères* 1, 2 *et* 3 *des TOD*

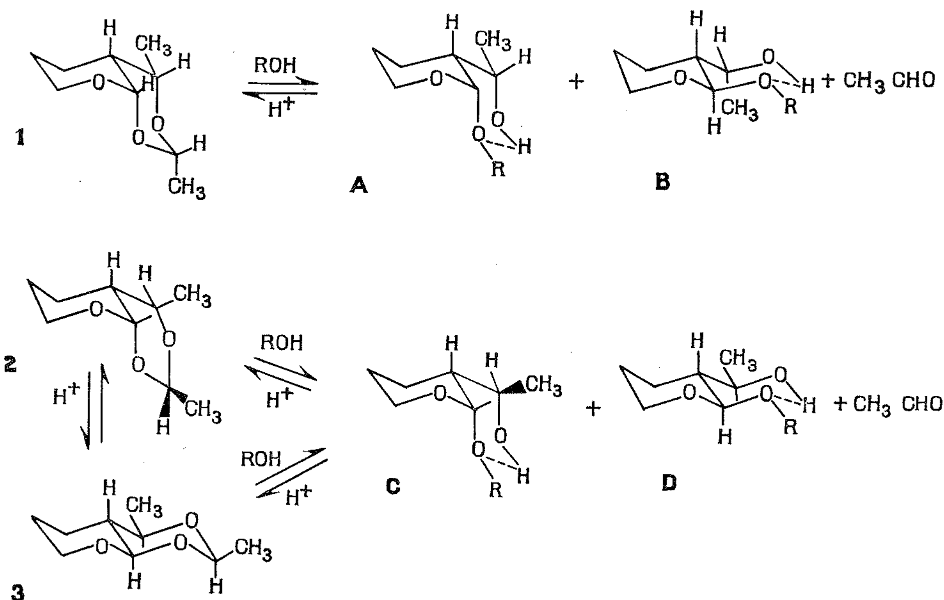
| TOD | $H_2$ | Me-2 | $H_4$ | Me-4 | $H_9$ | $J_{9e-10e}$ | $J_{9e-10c}$ | $J_{4a-10a}$ | $J_{4a-10e}$ | $J_{4-10}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1........... | 4,77 | 1,38 | 3,78 | 1,15 | 4,9 | 1 = 4,5 | – | – | 1,7 | – |
| 2........... | 5,28 | 1,29 | 4,21 | 1,23 | 4,8 | 2,5 | – | – | – | 8,5 |
| 3........... | 4,91 | 1,38 | 3,5 | 1,19 | 4,3 | – | 8 | 9,2 | – | – |

Les notations axiales ou équatoriales sont attribuées par référence au cycle dioxannique.

Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplages observées dans les cycles dioxanniques sont en accord avec celles de la littérature [3]. Les valeurs correspondantes pour les protons du cycle tétrahydropyrannique sont voisines de celles des alcoxy-2 tétrahydropyrannes [4].

Il est à remarquer que l'isomère 2 présente un cycle dioxanne sous forme bateau, en effet la valeur $J_{4-10}$ observée après irradiation de Me-4 permet de déterminer l'angle formé par ces protons et la liaison $C_4-C_{10}$. Cet angle est voisin de 160°, ce que l'on retrouve sur les modèles de Dreiding.

Les structures des TOD étant déterminées on peut aisément prévoir celles de leurs produits d'alcoolyse.




Les composés 2 et 3 s'équilibrent en présence de $BF_3$ ou d'APTS, tandis que 1 reste inchangé. Les TOD 1,2 et 3 sont alcoolysés séparément. On suit en CPV leur disparition et éventuellement leur épimérisation (2 ⇄ 3), ainsi que l'apparition des produits A, B ou C, D. On obtient ainsi au départ de 1 un couple d'isomères *cis* et *trans*, tandis que 2 ou 3 fournissent un autre couple *cis* et *trans* d'alcoxy-2 (hydroxy-1 éthyl)-3 tétrahydropyrannes.

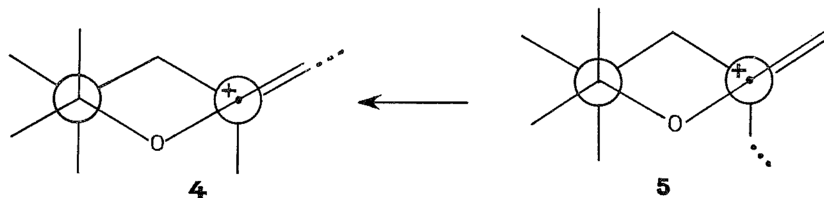
*RMN des alcoxy-2 (hydroxy-1 éthyl)-3 tétrahydropyrannes*

| | $H_2$ | $J_{2e-3a}$ | $J_{2a-3a}$ |
|---|---|---|---|
| A................ | 4,7 | 4 | – |
| B................ | 4,35 | – | 5,5 |
| C................ | 4,9 | 4 | – |
| D................ | 4,3 | – | 5,5 |

Les constantes de couplages $J_{2-3}$ ou la largeur à mi-hauteur de la bande relative à $H_2$, ainsi que les glissements chimiques des $H_2$ sont déterminants pour l'attribution des confi-

gurations *cis* ou *trans* de ces composés. Les composés *cis* ont une constante de couplage $J_{2-3}$ plus faible que celle des dérivés *trans*; les protons anomères axiaux résonent à champ plus fort comme l'a énoncé Lemieux ([5]), Si la configuration est partiellement bloquée par liaison hydrogène, ce que vérifie l'infrarouge, on a un pseudocycle qui s'apparente au dioxanne-1.3. Or il a été montré ([6]) qu'un méthyle-4 axial dans un dioxanne déblinde le proton 6 axial. Par analogie on peut donc, dans le pseudocycle, attribuer la position axiale au méthyle des isomères B et C.

Les substituants sur le carbone-3 des cycles tétrahydropyranniques sont tous en position équatoriale. Or cette position commune à tous les composés décrits n'est pas modifiée par l'alcoolyse; elle doit également se retrouver dans les intermédiaires qui pourraient avoir la formule générale :




Que l'on n'ait pas mis en évidence d'isomères ayant un substituant 3 en position axiale serait en faveur d'une stabilité particulière de l'intermédiaire 4. L'évolution de 4 vers les TOD d'une part ou vers les alcoxy-2 (hydroxy-1 éthyl)-3 tétrahydropyrannes d'autre part conduit à un mélange de produits *cis* et *trans* dont la proportion est toujours en faveur du *cis*, bien que l'approche en *trans* soit stériquement favorisée. Il faut alors admettre des interactions entre les orbitales des oxygènes du cycle tétrahydropyrannique et du cycle en formation ou de ROH.

La condensation du dihydropyranne avec le paraldéhyde fournit des composés nouveaux dont les structures permettent de prévoir celles de leurs produits d'alcoolyse. Des résultats plus détaillés seront publiés prochainement.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) R. J. Hoaglin et D. H. Hirsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3468; Mueller, Cunradi et Pieroh, *U. S. Patent.*, 2, 165, 1939, p. 962; H. Normant et G. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1646.

(2) R. Paul et S. Tschelitcheff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 1155-59; N. S. Zefirov, N. M. Shektmann et R. A. Karakhanov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii.*, 3, n° 11, novembre 1967, p. 1925-1930.

(3) E. Eliel et C. Knoeber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 3444.

(4) G. Descotes, D. Sinou et J.-C. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3730.

(5) R. U. Lemieux et B. Fraser-Reid, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, 1460.

(6) J. Delmau, J.-C. Duplan et M. Davidson, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3939.

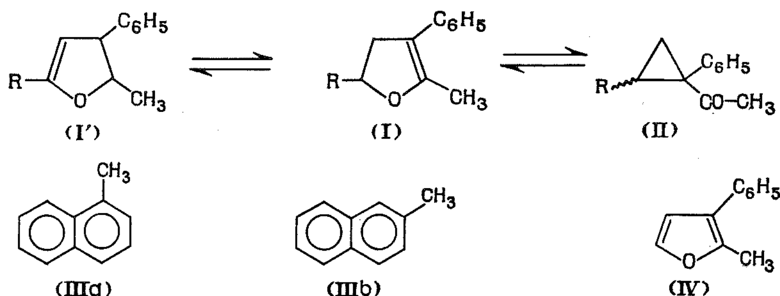
*Laboratoire de Chimie organique I,*
*Université des Sciences et Techniques de Lille,*
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation de dihydro-2.3 furannes au cours de la pyrolyse sur alumine.* Note (*) de MM. **Armand Accary**, **Yves Infarnet** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

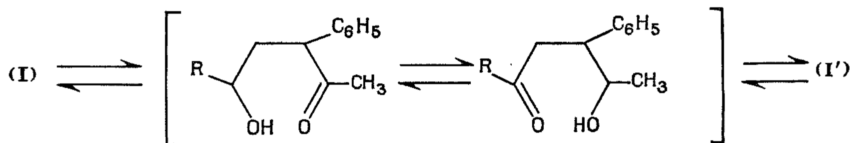
La pyrolyse du méthyl-5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne et du diméthyl-2.5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne conduit à des méthylnaphtalènes et à une cétone γ-éthylénique qui s'expliquent par une isomérisation de la double liaison.

Nous avons montré qu'au cours de la pyrolyse sur alumine de dihydrofurannes (I) les produits formés s'expliquent par l'existence d'un équilibre entre les dihydrofurannes (I) et les cyclopropylcétones (II) ([1]). A côté des produits résultant de l'isomérisation des composés (I) et (II) on observe la présence de méthylnaphtalènes (III). Nous complétons cette étude en proposant dans cette Note un schéma réactionnel permettant d'expliquer la formation de ces produits.

La migration de la double liaison a été étudiée en série dihydropyrannique ([2]) et cette isomérisation pourrait être à l'origine non seulement de la cétone (VI), mais également des méthylnaphtalènes (III).



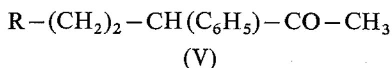

Le passage du dihydrofuranne (I) au dihydrofuranne (I') peut se faire, soit par isomérisation sur alumine, soit par l'intermédiaire d'un cétol résultant de l'hydratation du dihydrofuranne.

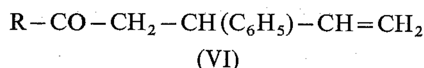



Dans ce dernier cas, il y aurait transfert d'hydrogène au niveau du cétol, un tel transfert ayant été déjà signalé au cours de la pyrolyse de cétols sur alumine ([3]).

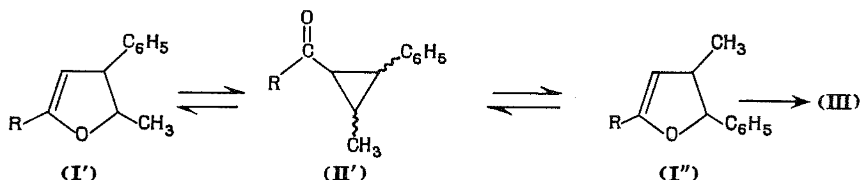
Pour vérifier cette hypothèse, nous avons pyrolysé des mélanges de dihydrofuranne (I) et de vapeur d'eau : les résultats sont rassemblés dans le tableau. On constate d'une part

une diminution des rendements en furanne (IV) et en cétone (V) provenant respectivement de la déshydrogénation et de l'hydrogénation du dihydrofuranne (I) et d'autre part une légère augmentation du pourcentage des naphtalènes (III).




Comme Girault et coll. ([4]) ont montré que le dihydrofuranne (I″) se transformait en α et β méthylnaphtalènes, il est alors possible d'envisager à l'aide des équilibres dihydrofurannes-cyclopropylcétones la formation des composés aromatiques.




Une telle transformation serait favorisée par l'énergie de stabilisation des méthylnaphtalènes dans le cas où R = H. Avec R = $CH_3$ le transfert sigmatropique 1-5 conduirait à la cétone (VI), ce processus ayant déjà été observé à propos de la cétone (II) ([1]).

TABLEAU

| Essai | Réactif | T (°C) | Rdt (%) | (II) | (III *a*) | (III *b*) | (IV) | (V) | (VI) | Divers | Non déterminé |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | (I *a*) | 350 | 75 | tr | 15 | 12 | 29 | 34 | – | 10 | tr |
| 2... | (I *a*) + $H_2O$ | 350 | 72 | 5 | 13 | 19 | 14 | 14 | – | 32 | 3 |
| 3... | (I *b*) | 300 | 80 | – | – | – | tr | 43 | 3 | 54 | tr |
| 4... | (I *b*) + $H_2O$ | 300 | 65 | – | – | – | tr | 30 | tr | 70 | tr |

Alumine : impuretés en parties par million $Na_2O$ < (100), $SiO_2$ (400), $Fe_2O_3$ < (100); surface spécifique : 200 $m^2/g$.

Pour étayer cette hypothèse, nous avons pyrolysé sur alumine le dihydrofuranne (I′) qui conduit effectivement aux méthylnaphtalènes.

Au cours de la pyrolyse sur alumine de dihydrofurannes on observe donc en plus de l'équilibre dihydrofuranne cyclopropylcétone, une isomérisation du dihydrofuranne, isomérisation qui dépend des substituants portés par le cycle.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

([1]) A. Accary, Y. Infarnet et J. Huet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2424.

([2]) (*a*) G. Descotes, B. Giroud-Abel et J. C. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2472; (*b*) W. J. Gensler, P. T. Manos et I. Ruks, *J. Org. Chem.*, 33 (9), 1968, p. 3408.

([3]) L. Cottier, G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1072.

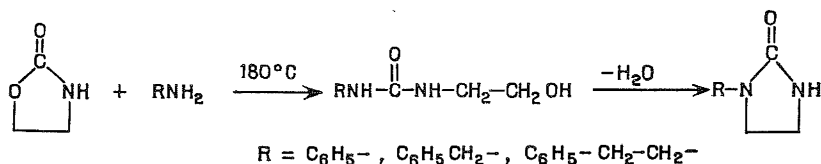
([4]) J. P. Girault, P. Scribe et G. Dana, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2279.

*Laboratoire de Chimie organique IV,*
*Université de Lyon I,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des amines primaires sur la tétrahydrooxazin*-1.3 *one*-2. *Mécanisme de formation de la phényl*-1 *hexahydropyrimidone*-2. Note (*) de M^lle^ **Le Thi Nhut Hoa**, MM. **Chu Pham Ngoc Son**, **Nguyen Huu Tinh** et **Harold Charles Beachell**, présentée par M. Henri Normant.

Les amines aliphatiques primaires réagissent avec la tétrahydrooxazin-1.3 one-2 sur le groupement carbonyle en formant des N-alcoyl N'-(hydroxy-3 propyl) urées. Les amines aromatiques primaires attaquent le groupement méthylène adjacent à l'atome d'oxygène avec décarboxylation et production simultanée des (N-arylamino)-3 amino-1 propanes. A haute température, la diamine réagit sur l'uréthane cyclique pour donner l'urée cyclique aryl-1 hexahydropyrimidone-2.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont montré que la réaction de l'aniline sur la tétrahydrooxazin-1.3 one-2 (**1**) à reflux conduit à la phényl-1 hexahydropyrimidone-2 (**2**). Aucune explication n'a été proposée pour la formation de **2**, bien que les imidazolidones-2 N-substituées, composés analogues pentacycliques, obtenues par action des amines primaires sur l'oxazolidone-2, soient attribuées à une cyclodéshydratation des intermédiaires N-(hydroxy-2 éthyl) urées (3) :




Par analogie, la formation de **2** pourrait être expliquée par une cyclisation de l'intermédiaire N-(hydroxy-3 propyl) N'-phénylurée **3**, obtenue par attaque de l'aniline sur le groupement carbonyle de **1**. Cependant, Najer et coll. (2) ont trouvé que les amines aliphatiques primaires réagissent avec **1** pour donner seulement les N-alcoyl N'-(hydroxy-3 propyl) urées et les N, N'-dialcoylurées symétriques. L'impossibilité de cyclodéshydratation de ces hydroxyurées, conduisant aux alcoyl-1 hexahydropyrimidones-2, a été attribuée à une plus grande distance entre leurs groupements NH et OH.

Notre travail consiste à réétudier la réaction d'ouverture du cycle de **1** par les amines primaires aliphatiques et aromatiques et de proposer un mécanisme approprié de formation de **2** par action de l'aniline sur **1**.

Tout d'abord, nous confirmons que la réaction de **1**, F 79°C (acétone-hexane), préparée selon la méthode décrite par Dyer et Read (4), avec trois équivalents de benzylamine pendant 6 h à 190-195°C ne donne aucune trace de benzyl-1 hexahydropyrimidone-2. Seule la dibenzylurée symétrique, due à la réaction de l'excès d'amine sur l'hydroxyurée intermédiaire est isolée avec un rendement de 60 %. Dans les mêmes conditions expérimentales, la phénéthylamine conduit à l'urée symétrique correspondante (Rdt 62 %).

Bien plus, à 190-195°C, pendant 2 h, la N-(hydroxy-3 propyl) N'-phénylurée **3**, obtenue par action de l'isocyanate de phényle sur l'amino-3 propanol-1, ne fournit pas quantitativement **2** par cyclodéshydratation. Par contre, **3** est cyclisée en **1** (Rdt 60 %, par distillation sous vide) avec élimination de l'aniline. Une faible quantité de dioxyde de carbone (Rdt 10 %) et de **2** (Rdt 7 %, par recristallisation du résidu dans le mélange acétone-hexane) est également isolée. Ces données expérimentales rejettent définitivement l'hypothèse que **2** soit formée par cyclodéshydratation de **3**.

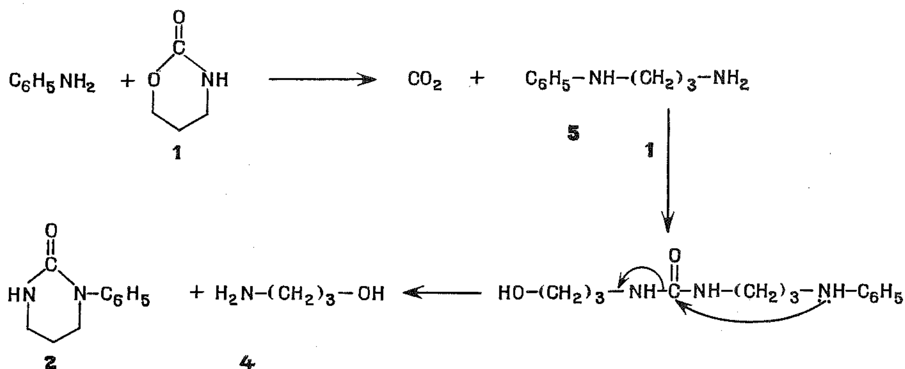
Durant 20 h à 190-195°C, l'aniline (150 mmoles) réagit avec **1** (30 mmoles) pour produire du dioxyde de carbone (Rdt 48 %), de l'amino-3 propanol-1 **4** (Rdt 42 %, par distillation sous vide du mélange réactionnel) et **2** (Rdt 38 %, par recristallisation du résidu obtenu après distillation).

Ces résultats expérimentaux suggèrent deux importantes conclusions :

– les amines aliphatiques primaires réagissent avec **1** sur le groupement carbonyle avec formation des hydroxyurées intermédiaires;

– les amines aromatiques primaires attaquent le groupement méthylène adjacent à l'oxygène de **1** avec libération du dioxyde de carbone et des diamines correspondantes. Ce mode de réaction a déjà été mis en évidence dans nos travaux antérieurs [(5), (6)].

Dans le cas de la réaction de l'aniline avec **1**, la N-(amino-3 propyl) aniline **5** possédant une fonction amine aliphatique, n'est pas isolée par suite de sa grande réactivité. Aussitôt formée, elle réagit rapidement avec **1** sur le groupement carbonyle pour donner un composé intermédiaire dont la cyclisation fournit quantitativement **2** et **4**.




Les données expérimentales suivantes justifient le mécanisme proposé :

– La réaction de l'aniline (60 mmoles) avec la phényl-3 tétrahydrooxazin-1.3 one-2 (**6**) (20 mmoles) à 190-195°C pendant 24 h produit du dioxyde de carbone (Rdt 64 %) et du dianilino-1.3 propane **7** (Rdt 56 %, par distillation sous vide), cette dernière pouvant être facilement isolée par suite de sa faible réactivité.

– Par action de la diamine **5** (33 mmoles) sur **1** (30 mmoles) à 190-195°C pendant 6 h, on obtient **2** (Rdt 59 %) et **4** (Rdt 62 %).

Nous résolvons ainsi le problème de l'origine de **2** non expliquée dans les recherches antérieures.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) R. Delaby, R. Damiens et G. d'Huyteza, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 674.
(2) H. Najer, P. Chabrier, R. Giudicelli et J. Sette, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1609.
(3) H. Najer, P. Chabrier, R. Giudicelli et P. Mabille, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1069.
(4) E. Dyer et R. E. Read, *J. Amer. Chem. Soc.*, 24, 1959, p. 1788.
(5) H. C. Beachell et C. P. Ngoc Son, *J. Polymer Sci.*, A-2, 1964, p. 4773.
(6) H. C. Beachell, C.P. Ngoc Son et N. H. Tinh, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 422.

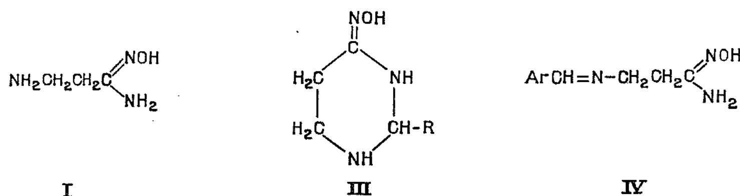
*Département de Chimie Physique organique,*
*Faculté des Sciences de Saigon,*
B. P. A-2, *Saigon, Sud-Vietnam.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de quelques aldéhydes avec l'anilino-3 propanamidoxime.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Huguette Gonçalves** et M<sup>me</sup> **Maryse Bon**, transmise par M. Max Mousseron.

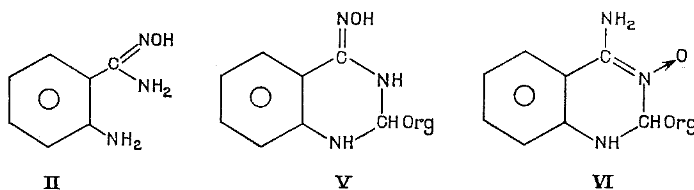
L'anilino-3 propanamidoxime réagit sur certains aldéhydes pour donner après élimination d'une molécule d'eau des tétrahydro-1.2.5.6 phényl-1 alkyl (ou aryl)-2 amino-4 pyrimidines N-oxyde-3.

Rappelons brièvement les résultats obtenus pour l'amino-3 propanamidoxime (I) [1] et l'orthoaminobenzamidoxime (II) [2].

L'action des aldéhydes aliphatiques sur l'amino-3 propanamidoxime (I), conduit à des dérivés de l'hexahydropyrimidine (III), tandis qu'un mélange équimoléculaire d'aldéhyde aromatique ou de cinnamaldéhyde et d'amino-3 propanamidoxime conduit à une imino-3 propanamidoxime (IV).




Le cinnamaldéhyde et le para méthoxybenzaldéhyde réagissent (en quantités stœchiométriques) sur l'orthoaminobenzamidoxime (II), pour donner des tétrahydroquinazolines (V). Les aldéhydes autres que ceux précédemment cités conduisent à des amino-4 dihydroquinazolines N-oxyde-3 (VI).




(V) Org = $C_6H_5$ CH=CH et $C_6H_4$ ($p$.$CH_3O$); (VI) Org = RCH et ArCH.

Nous voyons que les amidoximes (I) et (II) ont un comportement différent dû sans doute aux facteurs suivants :

Dans l'amidoxime (II) la position relative des deux groupements fonctionnels doit faciliter les cyclisations; d'autre part, l'écart entre les basicités de ces deux groupements fonctionnels est faible ($pK_a$ = 4,50 et 2,20) alors que dans l'amino-3 propanamidoxime (I) ($pK_a$ = 9,15 et 3,75), le groupement amine est plus basique que le groupe amidoxime et il paraît naturel que l'attaque de l'aldéhyde se fasse d'abord sur le premier.

Dans l'anilino-3 propanamidoxime (VII), la position des deux groupements fonctionnels doit être voisine de celle des groupements fonctionnels de l'amino-3propanamidoxime tandis que la basicité de ces mêmes groupements ($pK_a$ = 5,35 et 2,45) est proche

de celle que l'on observe dans l'O-aminobenzamidoxime; on pourrait donc penser que l'anilino-3 propanamidoxime réagisse plutôt comme l'O-aminobenzamidoxime dans un processus nucléophile au niveau du carbonyle aldéhydique.

Mis à part le paranitro et le parachloro benzaldéhyde, les aldéhydes indiqués ci-dessous réagissent sur l'anilino-3 propanamidoxime pour donner des amino-4 tétrahydro pyrimidines N-oxyde-3 (VIII).



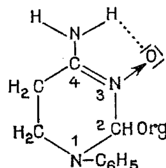

Org = $CH_3CH_2$; $CH_3(CH_2)_2$; $(CH_3)_2CH$; $CH_3(CH_2)_3$; $CH_3(CH_2)_5$; $C_6H_5CH_2$; $C_6H_5$; $C_6H_4$ *p*.$CH_3$; $C_6H_4$ *o*.Cl et $C_6H_4$ *p*.$NO_2$.

Nous avons isolé seulement les produits dérivant des aldéhydes butyrique, benzoïque, *o*.Cl et *m*.$NO_2$ benzoïques. Ce résultat a été signalé dans une Note précédente ([3]). Dans les autres cas, on peut toujours évaluer la proportion de (VIII) dans le milieu réactionnel, par étude en infrarouge du rapport des intensités des bandes des groupements $NH_2$ de la pyrimidine (VIII) et de l'amidoxime (VII).

L'anilino-3 propanamidoxime se comporte comme l'O-aminobenzamidoxime vis-à-vis des aldéhydes étudiés.

La structure amino-4 tétrahydropyrimidine N-oxyde-3 (VIII) a été déterminée après étude des spectres d'absorption infrarouge et de RMP.

ÉTUDE INFRAROUGE. — Comme les amino-4 quinazolines N-oxyde-3 (VI) ([2]), les pyrimidines (VIII) existent en solution sous forme chelatée. En solution dans divers solvants, nous observons deux bandes d'absorption attribuables au groupement $NH_2$.




| | |
|---|---|
| Dans $CHCl_3$ | : 3 506-3 509 et 3 357-3 361 $cm^{-1}$. |
| Dans $CCl_4$ (*) | : 3 495 et 3 333 $cm^{-1}$. |
| Dans $CH_3CN$ (*) | : 3 458 et 3 340 $cm^{-1}$. |
| (*) Org | : $CH_3(CH_2)_2$. |

ÉTUDE RMN ($^1H$). — Les composés ont été étudiés en solution dans le diméthyl sulfoxyde ($D_6$). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Nous pouvons constater que si le déplacement chimique de la fonction amine varie peu vers les champs faibles quand on passe du radical aliphatique au radical aromatique, celui du CH en 2 varie assez considérablement. Cette variation est due à « l'anisotropie paramagnétique » du cycle aromatique. On peut déterminer [([4]), ([5])] l'orientation du proton en 2 par rapport au plan du noyau benzénique. Les résultats des calculs effectués indiquent que la position la plus favorable du proton en 2 est dans le plan du cycle benzénique.

TABLEAU

| Org | δ $NH_2$ | δ CH (en 2) | δ $CH_2$-$CH_2$ | δ $C_6H_5$ | δ Org |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_2CH_2CH_3$. | 6,45 (2) | 4,89 (1)<br>4 bandes | 1,30-2,80<br>vers 3,60 (2)<br>multiplets | 6,80-7,40 (5)<br>multiplet | $CH_2$ 1,30-2,80<br>$CH_3$ 0,92 (3)<br>triplet J = 7 |
| $C_6H_5$........ | 6,72 (2) | 6,06 (1)<br>singulet | 2,30-3,70<br>multiplets | 6,60-7,40 (10)<br>multiplet | |
| $C_6H_4$ *p*.$NO_2$. | 6,88 (2) | 6,22 (1)<br>singulet | 2,40-3,70<br>multiplets | 6,90-8,30 (9)<br>multiplet | |
| $C_6H_4$ *o*.Cl... | vers 6,90 (2) | 6,14 (1) | – | 6,90-7,50 (9)<br>multiplet | |

δ en $10^{-6}$ vers les champs faibles par rapport au TMS; J en Hertz; ( ) intensité relative des signaux (exprimée en nombre de protons).

PARTIE EXPÉRIMENTALE :

— *Dérivé* (VIII) (*Org :* $CH_3$ $(CH_2)_2$). — A 0,01 mole d'anilino-3 propanamidoxime on ajoute 0,02 mole de butyraldéhyde; le mélange s'échauffe; 2 h après l'addition de quelques millilitres d'éther anhydre des cristaux apparaissent. On laisse reposer 2 jours et on filtre. Rdt 80 %.

— *Dérivés* (VIII) (*Org : aromatique*). — On mélange 0,01 mole d'anilino-3 propanamidoxime et 0,02 mole d'aldéhyde aromatique dans 5 à 10 $cm^3$ d'éthanol. Le mélange est chauffé quelques instants à reflux de l'éthanol.

*Org :* $C_6H_5$. — L'éthanol est éliminé et le résidu repris par le benzène. Après quelques heures un précipité apparaît. Le mélange est mis alors à 0°C pendant 12 h puis filtré.

*Org :* $C_6H_4$ *p*.$NO_2$. — Après refroidissement on ajoute de l'hexane; un précipité apparaît qui est un mélange d'aldéhyde et d'amidoxime qui n'ont pas réagi. La solution est concentrée. L'huile obtenue est reprise par un mélange hexane-acétone; la pyrimidine attendue précipite au bout de quelques heures.

*Org :* $C_6H_4$ *o*.Cl. — Après refroidissement on précipite par l'éther anhydre la pyrimidine attendue.

| Radical aldéhyde | F (°C) | Solvant de recristallisation |
|---|---|---|
| $CH_3$ $(CH_2)_2$ (*)... | 65 | benzène |
| $C_6H_5$............ | 165 | acétone-éthanol |
| $C_6H_4$ *p*.$NO_2$...... | 157 | acétone |
| $C_6H_4$ *o*.Cl (**).... | 176-177,5 | acétone-éthanol |

(*) Chauffé 15 h à 50-60°C sous vide d'environ 0,05 mmHg pour éliminer eau et solvant de cristallisation.

(**) 2 moles de pyrimidine cristallisent avec 1 mole d'eau. Les résultats d'analyse sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) H. Gonçalves, F. Mathis et J. Barrans, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2321.
(2) H. Gonçalves, C. Foulcher et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2615.
(3) H. Gonçalves, M. Bon, J. Barrans et C. Foulcher, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1711.
(4) C. Johnson et F. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.
(5) M. Martin et G. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, 1re éd., Azoulay, Paris, 1971, p. 58.

*Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore*
*et de l'Azote* (*chimie-physique* II),
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transamination de vinylogues de thioamides* N-*substitués*. Note (*) de M. **Alain Reliquet** et Mme **Françoise Reliquet-Clesse**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des chlorhydrates d'amines sur les vinylogues de thioamides N-substitués permet le remplacement des substituants N-arylés par des substituants N-alkylés et l'échange de substituants N-alkylés entre eux. Les acétates d'amines donnent les mêmes réactions et permettent en outre de substituer les arylamines aux restes alkylaminés.

Les réactions de transamination des vinylogues de thioamides N-substitués (I) :

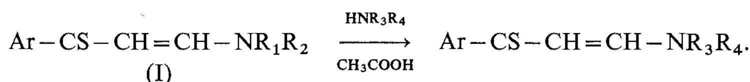


$$\underset{\text{(I)}}{Ar-CS-CH=CH-NR_1R_2} \xrightarrow{HNR_3R_4} Ar-CS-CH=CH-NR_3R_4,$$

ont fait l'objet, au laboratoire, de quelques travaux antérieurs (1). Les auteurs faisaient remarquer qu'en solution éthanolique seules les arylamines libres provoquent des transaminations généralisées : elles se substituent aux alkylamines et s'échangent entre elles dans les arylaminopropènethiones. Ces derniers échanges mis à part, les rendements restaient toutefois modestes. Quant aux alkylamines, elles ne semblaient pas s'échanger et ne transaminaient apparemment que les arylaminopropènethiones encombrées.

Le présent travail tend à combler les lacunes précédentes. Nous inspirant de travaux relatifs à la transamination des vinylogues d'amides (2), nous avons pensé obtenir de meilleurs résultats en opérant en milieu neutre ou acide. A cette fin, nous avons mis au point deux méthodes.

1. La première méthode réside en l'action d'un acétate d'amine sur l'aminopropènethione (I) en utilisant l'éthanol comme solvant :



$$\underset{\text{(I)}}{Ar-CS-CH=CH-NR_1R_2} \xrightarrow[CH_3COOH]{HNR_3R_4} Ar-CS-CH=CH-NR_3R_4.$$

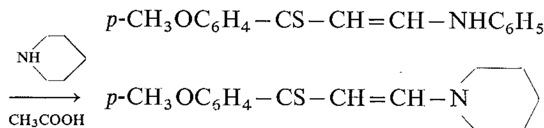
Des essais préliminaires ont été effectués afin de déterminer les conditions les plus favorables à la transamination : concentration en acétate d'amine et durée de reflux de l'éthanol. Les produits réactionnels sont séparés par chromatographie sur alumine neutre.

Le tableau I rassemble les essais les plus significatifs, essais effectués à partir de $2.10^{-3}$ mole de composé (I) (Ar $= p\text{-}CH_3OC_6H_4$, $NR_1R_2 = NHC_6H_5$) et d'une quantité croissante d'acétate de pipéridine.

Il résulte de ces essais que les meilleures conditions de transamination sont obtenues en utilisant huit équivalents d'acétate d'amine et en maintenant le reflux de l'éthanol pendant 1 h.

Nous avons généralisé cette réaction à un certain nombre d'aminopropènethiones (I). Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

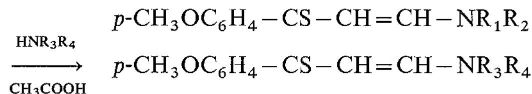
TABLEAU I




| Acétate d'amine (éq.) | Temps de reflux (h) | Rdt (%) |
|---|---|---|
| 1 | 1 | 53 (37) (*) |
| 1,5-2-2,5 | 1 | ~ 60 (25 à 30) |
| 4 | 1 | 70 (25) |
| 8 | 1 | 77 (23) |
| 10 | 1 | 73 (27) |
| 8 | 5 | 48 (25) |

(*) Le chiffre entre parenthèses indique le pourcentage de l'aminopropènethione de départ récupérée.

TABLEAU II




| $-NR_1R_2$ | $-NR_3R_4$ | Rdt (%) |
|---|---|---|
| Anilino | Diméthylamino | 62 (35) (*) |
| » | Diéthylamino | 80 (20) |
| » | Pyrrolidino | 73 (18) |
| » | Pipéridino | 77 (23) |
| » | Morpholino | 34 (35) |
| *p*-toluidino | Pipéridino | 71 (19) |
| *p*-anisidino | » | 90 ( 0) |
| Anilino | *p*-toluidino | 80 ( 5) (**) |
| Pipéridino | Anilino | 100 |
| » | *p*-toluidino | 92 ( 0) |
| » | *p*-anisidino | 100 |
| Pyrrolidino | Anilino | 79 (12) |
| Pipéridino | Isopropylamino | 93 ( 7) |
| » | Méthylamino | 82 ( 6) |
| Isopropylamino | Pipéridino | 71 ( 0) |

(*) Le chiffre entre parenthèses indique le pourcentage de l'aminopropènethione de départ récupérée.
(**) Séparation par cristallisation.

L'examen des résultats montre, à une exception près, que toutes les amines s'échangent entre elles avec de bons rendements. En particulier, les arylamines se substituent aux restes alkylaminés de façon quantitative.

2. Dans la seconde méthode de transamination, la réaction entre l'amine et le vinylogue de thioamide N-substitué est effectuée dans l'éthanol. On fait barboter du gaz chlorhydrique dans la solution des réactifs.

Il résulte des essais préliminaires que les meilleures conditions de transamination sont réalisées en utilisant vingt équivalents d'amine pour une mole d'aminopropènethione (I). La réaction est effectuée à température ordinaire en maintenant le dégagement de gaz chlorhydrique jusqu'à pH acide de la solution.

Les résultats relatifs à cette dernière méthode sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4-CS-CH=CH-NR_1R_2 \xrightarrow[HCl]{HNR_3R_4} p\text{-}CH_3OC_6H_4-CS-CH=CH-NR_3R_4$$

| $-NR_1R_2$ | $-NR_3R_4$ | Rdt (%) |
|---|---|---|
| Anilino............. | Pipéridino | 100 |
| *p*-toluidino.......... | Diméthylamino | 64 (12) (*) |
| *p*-toluidino.......... | Pyrrolidino | 64 ( 0) |
| Pyrrolidino.......... | Méthylamino | 71 ( 8) |
| Pipéridino........... | Méthylamino | 53 ( 9) |
| Méthylamino........ | Pipéridino | 81 ( 0) |
| Pipéridino........... | Anilino | 5 (80) |

(*) Le chiffre entre parenthèses indique le pourcentage de l'aminopropènethione de départ récupérée.

Le tableau III montre que les résultats des substitutions d'alkylamines aux restes arylaminés et des échanges d'alkylamines sont comparables à ceux du tableau II (parfois améliorés). Par contre le dernier mode opératoire est à rejeter lorsqu'on veut remplacer les substituants alkylaminés par des arylamines.

Le travail en cours doit nous permettre d'accéder aux constantes d'équilibre des réactions citées. Ce travail est justifié par le fait que les vinylogues de thioamides sont d'excellents intermédiaires de synthèse d'hétérocycles variés. Toutefois, la cyclisation et l'élimination de l'amine (lorsque celle-ci est recherchée) dépendent largement de la nature de l'amine constitutive du vinylogue. L'accès direct aux divers vinylogues de thioamides N-substitués étant par ailleurs plus ou moins aisé, leur transamination éventuelle revêt un intérêt particulier.

*N. B.* La plupart des composés mentionnés dans cette Note ont été décrits antérieurement [(1), (3)].

(*) Séance du 18 novembre 1974.

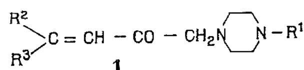
(1) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 127.
(2) L. MARCHETTI et V. PASSALACQUA, *Ann. Chim.*, 56, 1966, p. 905.
(3) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1699.

*Laboratoire de Chimie organique II,*
*U. E. R. de Chimie,*
38, *boulevard Michelet,*
44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux dérivés pipéraziniques : les alcoyl (ou aroyl)*-1 (N-*alcoyl* (*ou aroyl*) *pipérazino*)-4 *butène*-1 *one*-3. Note (*) de MM. **Michel Baboulène** et **Georges Sturtz**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie la synthèse de γ-pipérazino β-cétophosphonates de diéthyle. Opposés à divers aldéhydes, ces composés conduisent aux pipérazino buténones conjuguées correspondantes, préparées en vue d'une évaluation pharmacologique.

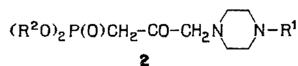
La synthèse d'α-pipérazino cétones α′ éthyléniques de formule générale **1** s'est heurtée jusqu'à présent à de grandes difficultés.




A notre connaissance, seule la diphényl-1 (N méthyl pipérazino)-4 butène-1 one-3 ($R^1 = CH_3$; $R^2 = R^3 = C_6H_5$) a été récemment décrite (1).

Leur analogie structurale avec différentes substances biologiquement actives apparaissait comme de nature à susciter la recherche d'une méthode générale d'accès à ces composés.

Celle-ci a pu être réalisée en s'adressant aux γ-pipérazino β-cétophosphonates **2** :




L'obtention de ces dérivés **2** consiste en une variante du procédé original que nous avions déjà proposée pour la synthèse des γ-amino β-cétophosphonates [(2), (3)]. En effet, si le (dibromo-2.3 propène) yl phosphonate **3** subit normalement l'attaque nucléophile des bases pipéraziniques (voie A), des difficultés apparaissent lors de l'hydrolyse acide ainsi que dans la récupération finale des cétophosphonates **2** attendus.

Nous avons donc précisé deux nouveaux moyens d'accès (voies B et C) qui font appel à l'intermédiaire bromé **4**. Nous présentons dans le tableau I ces divers schémas.

La voie C, la plus intéressante pour ce type d'amine, permet d'isoler, avec d'excellents rendements (~ 95 %) des cétophosphonates exempts de base de départ contrairement aux autres méthodes proposées. Elle a ainsi l'avantage de fournir des produits propres sans avoir recours à la distillation qui les décompose.

Dans le tableau II sont données les caractéristiques de quelques cétophosphonates originaux ainsi obtenus.

Opposés à des réactifs carbonylés, dans une réaction du type Wittig-Horner (4), ils conduisent aux énones conjugués **1**.

Le tableau III regroupe quelques uns de ces composés.

Nous devons signaler les limites rencontrées dans cette réaction. C'est ainsi que si avec les aldéhydes la condensation a bien lieu, les rendements restant cependant assez moyens, les cétones énolisables ou non ne réagissent pas.

Il semble, qu'en fonction du temps et du chauffage, une dégradation du carbanion phosphonate se produise. Elle pourrait expliquer l'échec enregistré avec les cétones mais, également, les difficultés de purification des produits de condensation dans le cas des aldéhydes.

TABLEAU I

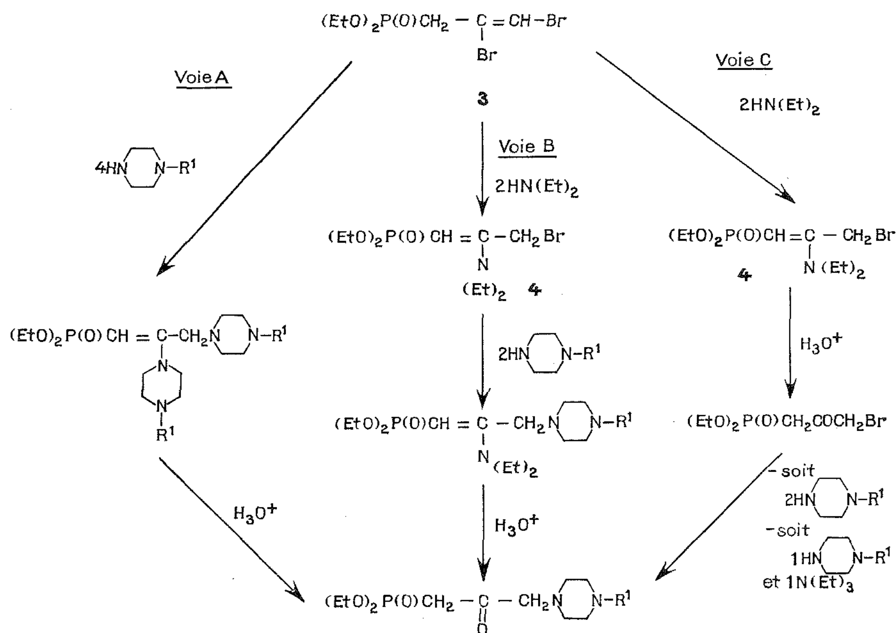
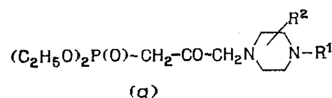
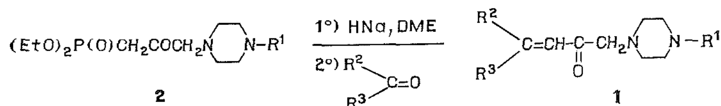



TABLEAU II

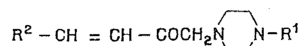



| R¹ | R² | Formule brute | $n_D$ ($t°$) | RMN ($CDCl_3$) $\delta_{Ha}$ ($10^{-6}$) | RMN ($CDCl_3$) $J_{(P-Ha)}$ (Hz) |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | H | $C_{12}H_{25}N_2O_4$ | 1,4750/$_{20}$ | 3,15 | 22,5 |
| $C_6H_5$ | H | $C_{17}H_{27}N_2O_4$ | 1,5360/$_{23}$ | 3,12 | 22 |
| $p$-F-$C_6H_4$ | H | $C_{17}H_{26}FN_2O_4$ | 1,5293/$_{23}$ | dans massif vers 3,18 | |
| $p$-$CH_3O$-$C_6H_4$ | H | $C_{18}H_{29}N_2O_5$ | 1,5240/$_{20}$ | 3,10 | 22,8 |
| $p$-$CH_3O$-$C_6H_4$ | 3-$CH_3$ | $C_{19}H_{31}N_2O_5$ | 1,5200/$_{22}$ | 3,17 | 22,5 |
| $m$-$CF_3$-$C_6H_4$ | H | $C_{18}H_{26}F_3N_2O_4$ | 1,4931/$_{21}$ | 3,18 | 23,8 |



Nous ne pouvons cependant pas ignorer l'instabilité au sein du milieu réactionnel des énones pipéraziniques formées. Certains composés de séries analogues sont en effet connus pour se dégrader très facilement ([5]). C'est la raison pour laquelle ils sont isolés sous forme de chlorhydrates.

TABLEAU III




| $R^1$ | $R^2$ | Formule brute | F (°C) base | F (°C) chlorhydrate | Rdt (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | $(CH_3)_2CH$ | $C_{11}H_{22}N_2O$ | $É_{00,3} = 108\text{-}110$ | | 45 |
| » | $C_6H_5$ | $C_{15}H_{20}N_2O$ | – | 122 | 32 |
| » | $p$-$BrC_6H_4$ | $C_{15}H_{19}BrN_2O$ | 172 | 219 | 30 |
| » | $p$-F-$C_6H_4$ | $C_{15}H_{19}FN_2O$ | 155 | 185 | 28 |
| $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_{20}H_{22}N_2O$ | – | 128 | 30 |
| » | $p$-$CH_3$-$C_6H_4$ | $C_{21}H_{24}N_2O$ | 180 | – | 35 |
| » | $p$-Br-$C_6H_4$ | $C_{20}H_{21}BrN_2O$ | 148 | 190 | 32 |
| $p$-F-$C_6H_4$ | $C_6H_5$ | $C_{20}H_{21}FN_2O$ | 156 | 186 | 30 |
| » | $p$-Br-$C_6H_4$ | $C_{20}H_{20}BrFN_2O$ | 144 | – | 30 |
| » | $p$-F-$C_6H_4$ | $C_{20}H_{20}F_2N_2O$ | 122 | – | 28 |
| $p$-$CH_3O$-$C_6H_4$ | $C_6H_5$ | $C_{21}H_{21}F_3N_2O$ | – | 155 | 25 |
| —$CH_2$-$C_6H_4$ | » | $C_{21}H_{21}N_2O$ | 164 | 180 | 40 |
| » | $p$-Br-$C_6H_5$ | $C_{21}H_{23}BrN_2O$ | 106 | – | 28 |

Ces pipérazino buténones conjuguées présentent dans leurs spectres RMN une constante de couplage $J_{CH=CH}$ de l'ordre de 15 Hz correspondant à une configuration *trans* de la molécule. Une étude stéréochimique plus approfondie sera ultérieurement réalisée.

Pour conclure, nous signalerons que plusieurs de ces composés ont été soumis au tri pharmacologique. Aucune propriété intéressante n'a été révélée lors de ces tests.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Combet-Farnoux, J. F. Girardeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 682.

(2) G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1345.

(3) G. Sturtz et M. Baboulène, *Chim. thérap.*, 3, 1969, p. 195.

(4) G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2477.

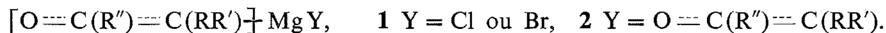
(5) J. A. Gautier et C. Combet-Farnoux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 956.

*Laboratoire de Chimie hétéro-organique,*
*U. E. R. Sciences,*
6, *avenue Victor-Le-Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie d'attaque de dérivés magnésiens de cétones aliphatiques sur des cétones cycliques.* I. *Variation des proportions de β-cétols isomères en fonction du temps et des conditions opératoires.* Note (*) de M. **Yahia Koudsi** et Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Henri Normant.

Ces variations sont illustrées par la condensation « [O⎓C (*t* Bu)⎓C (HMe)] MgX + triMe-3.3.5 cyclohexanone ». Celle-ci conduit à deux cétols *trans* et deux cétols *cis*. Suivant les conditions on observe une attaque équatoriale stéréospécifique ou prépondérante suivie d'une épimérisation des cétols *trans* ou d'une transformation *trans* → *cis* ou de ces deux phénomènes simultanés.

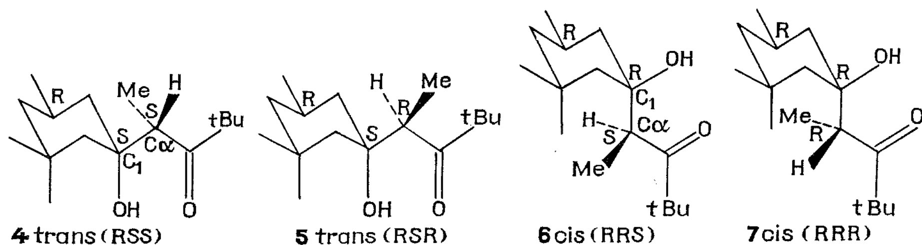
Nous avons précédemment déterminé les sens d'attaque de dérivés magnésiens d'esters de *t*-butyle, ou de cétones sur des cyclanones anancomères [([1]) à ([3])]. Avec les dérivés de cétones, d'importantes variations du rapport des β-cétols isomères au cours du temps ([4]) se produisant souvent, nous avons indiqué jusqu'ici la stéréochimie initiale de la réaction, c'est-à-dire les valeurs obtenues en effectuant l'hydrolyse une minute après la fin de l'introduction très rapide de la cylanone dans le nucléophile. Nous avons examiné également les variations des proportions de β-cétols isomères en fonction du temps et des conditions opératoires. On constate que la stéréochimie initiale de l'attaque et l'évolution ultérieure éventuelle sont conditionnées en premier lieu par la nature du groupe Y dans les nucléophiles **1** ou **2**,



[O⎓C(R″)⎓C(RR′)] MgY, **1** Y = Cl ou Br, **2** Y = O⎓C(R″)⎓C(RR′).

Avec les espèces **2**, dans nos conditions de travail, nous n'avons jamais observé de modification au cours du temps de la stéréochimie initiale. Nous reviendrons sur la signification de ce résultat. Avec les espèces **1**, pour un couple donné « cyclanone + nucléophile », la stéréochimie initiale et le déroulement ultérieur de la réaction peuvent varier avec de nombreux facteurs : technique de synthèse du nucléophile et son « âge », température, proportions des réactifs, solvant...

Nous illustrerons l'effet de ces paramètres sur un exemple : la condensation de la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone **3** avec le dérivé halogénomagnésien de la diméthyl-2.2 pentanone-3 (R = H, R′ = Me, R″ = *t* Bu, X = Cl ou Br dans **1**). La réaction peut fournir quatre β-cétols identifiés précédemment ([5]) :




**4** trans (RSS) **5** trans (RSR) **6** cis (RRS) **7** cis (RRR)

Le nucléophile est préparé soit par énolisation directe de Et—CO—*t* Bu au moyen de RMgX, soit par insertion du magnésium sur la bromo-4, diméthyl-2.2 pentanone-3, technique de Malmgren [([6]), ([7])]. La condensation est réalisée en introduisant d'un seul coup **3** dans le dérivé **1** ([8]) en présence d'une référence interne qui sert ultérieurement d'étalon pour doser par RMN les quantités de cétols isomères.

TABLEAU I

*Influence de la technique de synthèse du nucléophile* **1**
X = Br. (*a*) Énolisation (α) par *i* PrMgBr ou MesMgBr.
(*b*) MeCHBrCO *t* Bu + Mg. X = Cl (*cf.* tableaux suivants)

| Essai n° | Technique | 1 mn: *trans* (**4**/**5**) | 1 mn: *cis* | 72 h: *trans* (**4**/**5**) | 72 h: *cis* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | (*a*) | > 98 (48/52) | < 2 | > 96 (80/20) | < 4 |
| 2 | (*b*) | > 98 (48/52) | < 2 | > 96 (68/32) | < 4 |

(α) Sauf indication contraire, EtCO *t* Bu est introduite dans RMgX : sens direct.

TABLEAU II

*Influence de la température réactionnelle* (α)
Synthèse de **1** : énolisation par *i* PrMgCl, âge de **1** = 40 mn ± 5

| Essai n° | Température (°C) | 1 mn: *trans* (**4**/**5**) | 1 mn: *cis* | | 72 h: *trans* (**4**/**5**) | 72 h: *cis* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 30 | > 98 (45/55) | < 2 | | > 96 (> 98/< 2) | < 4 |
| 4 | 22 | 95 (41/59) | 5 | | 73 (78/22) | 27 |
| 5 | −20 | > 98 (40/60) | | → −20°C (β) | > 98 (55/45) | < 2 |
| | | | | → + 22°C (γ) | 58 (65/35) | 42 |

(α) Préparation de **1** et condensation de **3** effectuées à la température indiquée.
(β) Après l'introduction de **3** on maintient le milieu à −20°C.
(γ) A la fin de l'addition on laisse revenir la température à + 22°C.

TABLEAU III

*Influence de « l'âge » du nucléophile*
Synthèse de **1** (X = Cl) : énolisation par *i* PrMgCl

| Essai n° | Age de **1** | 1 mn: *trans* (**4**/**5**) | 1 mn: *cis* | 72 h: *trans* (**4**/**5**) | 72 h: *cis* |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 20 mn (α) | > 98 (41/59) | < 2 | 77 (88/12) | 23 |
| 4 | 45 mn (α) | 95 (41/59) | 5 | 73 (78/22) | 27 |
| 7 | 1 h (α) | 90 (40/60) | 10 | 60 (67/33) | 40 |
| 8 | 1 h 15 mn (α) | 69 (50/50) | 31 | 37 (62/38) | 63 |
| 9 | 1 h 45 mn (β) | 85 (48/52) | 15 | 57 (70/30) | 43 |
| 10 | 2 h 15 mn (β) | 95 (45/55) | 5 | 78 (80/20) | 22 |
| 11 | 3 h (α), (β) ou 24 h (β) | > 98 (45/55) | < 2 | > 98 (> 98/< 2) | < 2 |

(α) Durée de préparation déterminée par la vitesse d'introduction.
(β) Temps qui s'est écoulé entre le début de la préparation effectuée en 1 h ou davantage, et l'utilisation du nucléophile.

TABLEAU IV

*Influence des proportions de réactifs*
Synthèse de **1** : énolisation par *i* PrMgCl, âge de **1** = 1 h 25 mn ± 5

| Essai n° | Rapport **1/3** | Sens d'introduction ([a]) | 1 mn *trans* (**4/5**) | 1 mn *cis* | 72 h *trans* (**4/5**) | 72 h *cis* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | 0,22 | direct | 95 (62/38) | 5 | 80 (90/10) | 20 |
| 13 | 1 | direct | 90 (55/45) | 10 | 60 (80/20) | 40 |
| 14 | 2 ou 4 | direct | 79 (48/52) | 21 | 45 (70/30) | 55 |
| 15 | 2 | inverse | 98 (45/55) | 2 | 78 (89/11) | 22 |

([a]) Et—CO—*t* Bu dans *i* PrMgCl : sens direct, *i* PrMgCl dans EtCO *t* Bu : sens inverse.

TABLEAU V

*Influence du solvant*
Synthèse de **1** : énolisation par *i* PrMgCl, âge de **1** = 1 h 30 mn

| Essai n° | Solvant | 1 mn *trans* (**4/5**) | 1 mn *cis* | 72 h *trans* (**4/5**) | 72 h *cis* |
|---|---|---|---|---|---|
| 14 | $Et_2O$ | 79 (48/52) | 21 | 45 (70/30) | 55 |
| 16 | DMM | > 98 (62/38) | < 2 | 45 (80/20) | 55 |
| 17 | THF | > 98 (70/30) | < 2 | 15 (70/30) | 85 ([a]) |
| 18 | HMPT | > 98 (50/50) | < 2 | 0 ([β]) | 0 ([β]) |

([a]) Rapport **6/7** = 90/10.
([β]) Le rendement est faible et au bout de 15 mn il n'y a plus de cétols dans le milieu.

Dans les tableaux I à V figurent les stéréochimies observées 1 mn et 72 h ([9]) après la fin de l'introduction, en indiquant pour chaque cas le pourcentage d'isomères *trans* : **4** + **5** et *cis* : **6** + **7** et les rapports (**4/5**) ([10]). Au bout de 1 mn la réaction peut être considérée comme terminée : le rendement total en β-cétols est de l'ordre de 90 % et ne varie pratiquement pas par la suite. L'examen de ces tableaux fait apparaître deux types d'attaque initiale et trois processus d'évolution ultérieure :

1° Une attaque équatoriale pratiquement stéréospécifique suivie soit (*a*) d'une équilibration des cétols *trans* entre eux **5** → **4**; soit (*b*) d'une transformation des cétols *trans* en cétols *cis*; soit (*c*) des deux phénomènes précédents simultanés et compétitifs.

2° Une attaque équatoriale prépondérante mais non stéréospécifique suivie des processus (*b*) ou (*c*).

Toutes les données expérimentales sont parfaitement reproductibles, mais les phénomènes paraissent très complexes. On peut s'étonner que l'âge du nucléophile (tableau III), toutes choses égales par ailleurs, ait une telle importance. On se demande pourquoi un nucléophile jeune (essai 6) ou suffisamment vieilli (essai 11) donne initialement une attaque équatoriale stéréospécifique et peu ou pas de transformation ultérieure *trans* → *cis* alors qu'un nucléophile d'âge intermédiaire fournit une attaque axiale initiale non négligeable et l'évolution *trans* → *cis* la plus accentuée (essai 8).

Dans la Note suivante nous indiquons d'autres exemples de variations analogues et proposons une interprétation cohérente des résultats.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) J. Bertrand, L. Gorrichon-Guigon, Y. Koudsi, M. Perry et Y. Maroni-Barnaud, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 723.

(2) N. Idriss, M. Perry et Y. Maroni-Barnaud, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4447.

(3) Y. Koudsi et Y. Maroni-Barnaud, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4451.

(4) Prélèvements et dosages après hydrolyse à des intervalles de temps donnés, entre 1 mn et plusieurs jours après la fin de l'addition.

(5) Y. Koudsi et Y. Maroni-Barnaud, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 427.

(6) S. Malmgren, *Chem. Ber.*, 1903, p. 2608.

(7) J. E. Dubois et P. Fellmann, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1307.

(8) Sauf mention contraire la température est 22°C, le solvant $Et_2O$ et le rapport nucléophile/cyclanone $\simeq$ 2.

(9) Pour de nombreux intervalles de temps intermédiaires les valeurs ont aussi été déterminées et s'avèrent tout à fait cohérentes. Dans certains cas l'évolution est terminée avant 72 h dans d'autres elle se poursuit.

(10) Le rapport des cétols *cis* **6**/**7** est de l'ordre de 78/22 $\pm$ 3 et ne varie pas en fonction du temps sauf dans le THF.

*E. R.* 13 *du C. N. R. S.*
*associée à l'Université Paul Sabatier.*
*Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la distribution spectrale de la lumière diffusée par une solution de macromolécules soumises à l'influence d'un champ électrique.* Note (*) de M[mes] **Renée Menez**, **Brigitte Arnaud** et M. **Maurice Drifford**, présentée par M. Francis Perrin.

Un déplacement en fréquence du spectre de diffusion de particules a pu être mis en évidence. Le déplacement est provoqué par l'action d'un champ électrique sur des suspensions de sphères de polystyrène ou sur des solutions d'albumine de sérum bovin. Cette expérience a pu être réalisée grâce à la mise au point d'une cellule de type électrophorétique en phase liquide permettant aussi l'étude de la diffusion du faisceau laser.

L'action d'un champ électrique sur le spectre de la lumière diffusée par une solution de macromolécules a été mise en évidence par Ware et Flygare ([1]). La diffusion Rayleigh de la lumière dans des solutions de macromolécules est essentiellement due aux fluctuations de concentration. De la demi-largeur à mi-hauteur du spectre lorentzien de la composante centrale, on déduit les coefficients de diffusion des macromolécules en solution [([2]), ([3])]. Dans le cas de particules sphériques :

$$\Gamma = D_t \frac{16\pi^2 n^2 \sin^2(\theta/2)}{\lambda_0^2};$$

$\Gamma$, demi-largeur à mi-hauteur;

$D_t$, coefficient de diffusion translationnelle;

$\lambda_0$, longueur d'onde de la lumière incidente;

$n$, indice du solvant;

$\theta$, angle d'observation.

Sous l'action d'un champ électrique, le spectre est déplacé en fréquence par effet Doppler dû aux mouvements dirigés des macromolécules. Cet écart par rapport à la fréquence de la lumière incidente peut être relié à la vitesse de déplacement des macromolécules dans le champ E. Si le champ électrique est perpendiculaire à la direction de la lumière incidente, on peut écrire :

$$\Delta\nu = K\, u\, E \cos\frac{\theta}{2};$$

K, vecteur de diffusion;

$u$, mobilité de la particule.

Dans la perspective d'une étude de la diffusion Rayleigh de solutions biologiques contenant plusieurs protéines, une cellule a été mise au point ainsi qu'un dispositif électronique permettant l'analyse spectrale sous champ électrique. Une étude précise du déplacement en fréquence et de la largeur de la raie Rayleigh de différentes solutions biologiques

permettra la détermination des principaux paramètres dynamiques (coefficient de diffusion-vitesse électrophorétique) des divers composants.

MONTAGE EXPÉRIMENTAL. — La technique de battements de photons que nous utilisons a été décrite dans une publication antérieure ([4]). Un faisceau émis par un laser « Spectra Physics » 125 (P $\simeq$ 80 mW et $\lambda$ = 6 328 Å) est focalisé au centre de la cellule contenant l'échantillon soigneusement filtré sur millipore. Dans cette nouvelle expérience la cellule est en forme de U (*fig.* 1). Elle comprend deux parties distinctes :

— Une partie optique (A) de forme parallélépipédique de 20×5×3 mm. Le trajet optique est alors de 3 mm. Elle contient la solution à étudier.

— Une partie « Réservoir » composée des deux branches B et C cylindriques et divisées chacune par une membrane à dialyse. Les compartiments inférieurs reliés à (A) contiennent la molécule dans le solvant alors que les compartiments supérieurs sont remplis par le solvant, seul, dans lequel plongent les électrodes de platine ainsi isolées de la solution.

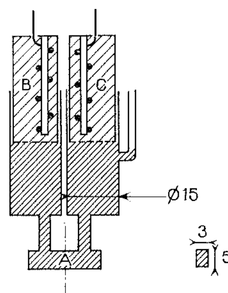



Fig. 1. — Cellule électrophorétique.

Ce dispositif évite le contact direct avec les électrodes de macromolécules sensibles à la dénaturation tout en assurant le passage du courant. Les électrodes enroulées autour d'une tige de verre permettent une élimination plus rapide des bulles.

Le faisceau diffusé et observé à très petits angles (2 à 5°) est alors détecté sur un photo-multiplicateur.

L'observation du déplacement de la raie Rayleigh par rapport à la fréquence incidente nécessite une détection hétérodyne qui consiste à produire des battements entre les fréquences lumineuses du spectre diffusé et une quantité importante de lumière incidente (oscillateur local). Le spectre des fluctuations du photocourant correspond alors directement au spectre optique translaté autour de la fréquence nulle.

Pour cette raison, la cuve est placée sur une platine goniométrique permettant d'ajuster l'intensité de la lumière « élastique » provenant de la diffusion due aux hétérogénéités de la surface des parois de la cuve.

Les fluctuations du photocourant sont amplifiées et analysées en fréquence par un analyseur en temps réel « SAICOR SAI 51 A » dont le fonctionnement est couplé à celui d'un générateur ([5]) de haute tension alternative de période et de rapport cyclique variables.

La tension est appliquée aux électrodes de platine en pulses courts, espacés afin de supprimer l'échauffement et alternés pour éviter la formation d'un gradient de concentration.

L'analyse du spectre est déclenchée un temps bref après le champ pour que l'échantillon soit dans un état stationnaire.

RÉSULTATS. — Nous avons étudié les spectres de diffusion de la lumière sous champ électrique de suspensions de billes de polystyrène dans différentes solutions salines et ceux

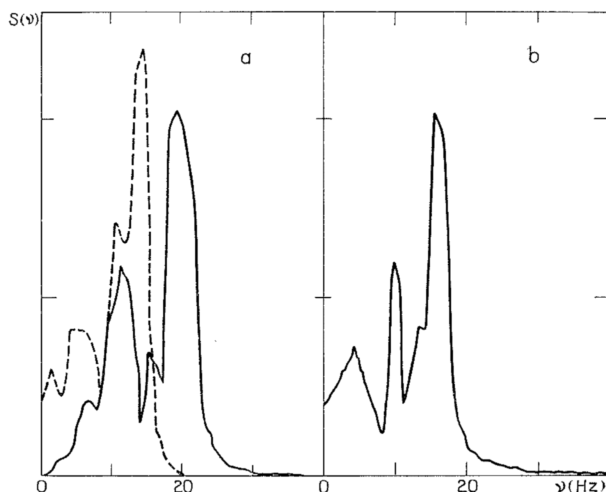



Fig. 2

(*a*) Spectre (en unité arbitraire) de la lumière diffusée à 3,76° par des sphères de polystyrène de diamètre 0,5 μ en suspension dans NaCl $10^{-3}$ N en présence de champ électrique :

- - - - - E = 34,6 V/cm; ——— E = 53,8 V/cm.

(*b*) Spectre (en unité arbitraire) de la lumière diffusée à 3,76° par des sphères de polystyrène de diamètre 0,109 μ en suspension dans NaCl $10^{-3}$ N en présence d'un champ électrique de 34,6 V/cm.

de l'albumine de sérum bovin à différents pH; macromolécules déjà étudiées par diffusion de la lumière en l'absence de champ électrique [4].

Le spectre obtenu à 3,76° pour une suspension à 3 % de billes de polystyrène de diamètre 0,50 μ dans NaCl 0,001 N pour un champ de 34,6 V/cm (*fig.* 2 *a*) montre que l'écart par rapport à la fréquence incidente est de 14,6 Hz ce qui correspond à une vitesse dans le champ de 0,016 mm/s. Cet écart semble varier linéairement avec la tension appliquée et dépend de la force ionique du solvant [5]. Pour une suspension de billes de polystyrène de diamètre 0,109 μ dans les mêmes conditions (*fig.* 2 *b*) l'écart par rapport à la fréquence incidente est de 15,8 Hz; la vitesse dans le champ est alors de 0,018 mm/s.

Des spectres analogues ont été obtenus avec l'albumine de sérum bovin (*fig.* 3); à pH 9,25, dans un champ de 34,6 V/cm, la protéine se déplace avec une vitesse de 0,011 mm/s.

La cellule que nous avons mise au point dans ce travail préliminaire permet la mise en évidence d'un déplacement de fréquence sous champ électrique; elle élimine ou minimise les perturbations au niveau des électrodes (bulles, dénaturation de la protéine) et assure une bonne dissipation de la chaleur. Toutefois, pour des champs élevés des courants de convection prennent naissance et perturbent le phénomène.

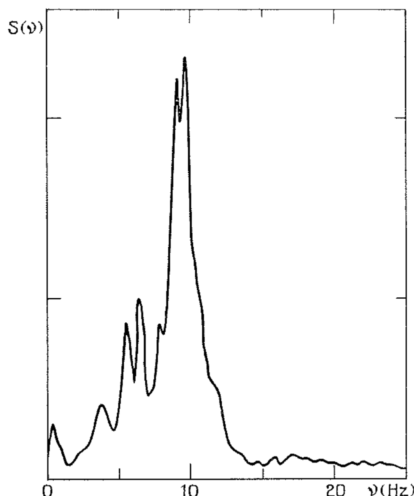



Fig. 3. — Spectre (en unité arbitraire) de la lumière diffusée à 3,76°
par une solution d'albumine de sérum bovin à pH 9,25
en présence d'un champ électrique de 34,6 V/cm.

Cette méthode devrait permettre d'étudier le comportement dynamique de solutions biologiques simples.


(*) Séance du 23 septembre 1974.



(1) B. R. Ware et W. H. Flygare, *Chem. Phys. Letters*, 12, (1), 1971, p. 81.

(2) S. B. Dubin, J. H. Lunacek et G. B. Benedek, *Proc. N. A. S.*, 57, 1967, p. 1164.

(3) H. Z. Cummins, F. D. Carlson, T. J. Herbert et G. Woods, *Biophys. J.*, 9, 1969, p. 518.

(4) B. Arnaud, J. Legre et M. Drifford, *J. Chem. Phys.*, 71, 1974, p. 591.

(5) B. Arnaud, R. Menez, A. Andrieux et M. Drifford, en préparation.



*Service de Chimie Physique,*
*Division de Chimie,*
*C.E.N. - Saclay,*
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction des amides et polyamides avec la surface de l'alumine.* Note (*) de Mme **Jacqueline Nechtschein** et M. **Bernard Sillion**, présentée par M. Louis Néel.

L'objet de cette Note est d'indiquer les premiers résultats concernant l'apparition à chaud d'une réaction entre la surface de l'alumine et des amides et un polyamide; cette réaction se traduit, en absence d'eau, par l'hydrolyse de la fonction amide.

Dans le cadre de travaux sur le mécanisme de l'adhésion de résines polyamides sur l'aluminium ([1]), nous avons été conduits à étudier l'interaction chimique entre les molécules d'amide et la surface de l'alumine. Le seul exemple d'interaction d'amide sur l'alumine a été signalé par Fink à l'occasion de l'étude de la chimisorption de divers composés. Il s'agit du formamide et l'auteur conclut à la formation d'ion formiate. Il faut toutefois noter que le formamide ne peut être considéré comme totalement représentatif des amides en général.

CARACTÉRISATION DES PRODUITS — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Plusieurs composés ont été examinés : le N-octylacétamide, le N-méthylacétamide et l'acétanilide, dont la préparation au laboratoire a déjà été décrite ([4]), et un polymère qui a été obtenu par condensation de l'acide butyl-3 adipique et de l'hexaméthylène diamine ([3]).

Nous avons utilisé une alumine $\gamma$ de Degussa « Aluminium oxid C » de grande pureté dont la surface spécifique est $100 \pm 10$ m$^2$/g et le diamètre des particules 5-30 mμ. La méthode employée, comme pour une étude similaire sur la surface de la silice ([2]) est la spectrographie infrarouge par transmission. L'alumine est utilisée sous forme de disques de 16 mm de dimètre obtenus en comprimant sous une pression totale de 6 t un poids de 20 mg d'alumine.

Pour l'étude de la réaction avec le N-octylacétamide, les disques obtenus sont introduits dans le porte échantillon d'une cellule infrarouge spéciale en quartz permettant de traiter les échantillons sous atmosphère contrôlée (vide $10^{-5}$ Torr ou gaz inerte) à des températures comprises entre la température ambiante et 850°C. Pour le polymère, les disques sont placés dans le porte échantillon d'une cellule chauffante commerciale permettant de traiter les échantillons à l'air entre la température ambiante et 300°C.

La méthode pour imprégner les échantillons et déposer des fractions de monocouche a été décrite par ailleurs ([4]). Pour observer les sites OH de la surface de l'alumine et obtenir des spectres reproductibles sous vide, il est nécessaire d'effectuer un programme de chauffage très précis. Il consiste à chauffer l'échantillon à l'air par paliers de 2 h tous les 100°C jusqu'à 800°C, puis à pomper sous vide à 800°C jusqu'à obtention d'une pression de $10^{-5}$ Torr. Rappelons qu'une alumine ainsi traitée présente trois sites OH décrits en particulier par Peri ([5]) caractérisés par les bandes situées à 3 785-3 790 cm$^{-1}$ (bande A), 3 730-3 740 cm$^{-1}$ (bande B) et 3690-3695 cm$^{-1}$ (bande C) (cf. *fig.* 1). L'acidité de ce type d'alumine a fait l'objet de nombreux travaux. Elle présente une acidité protonique très faible et une forte acidité de Lewis (sites Al de surface). Certains auteurs mettent en évidence des sites — Al = 0 ([6]) et des sites de type $\alpha$ ($Al^+$ — $0^-$ — $Al^+$) donneurs accepteurs d'électrons ([7]) capables de former des complexes par transfert de charge ([8]).

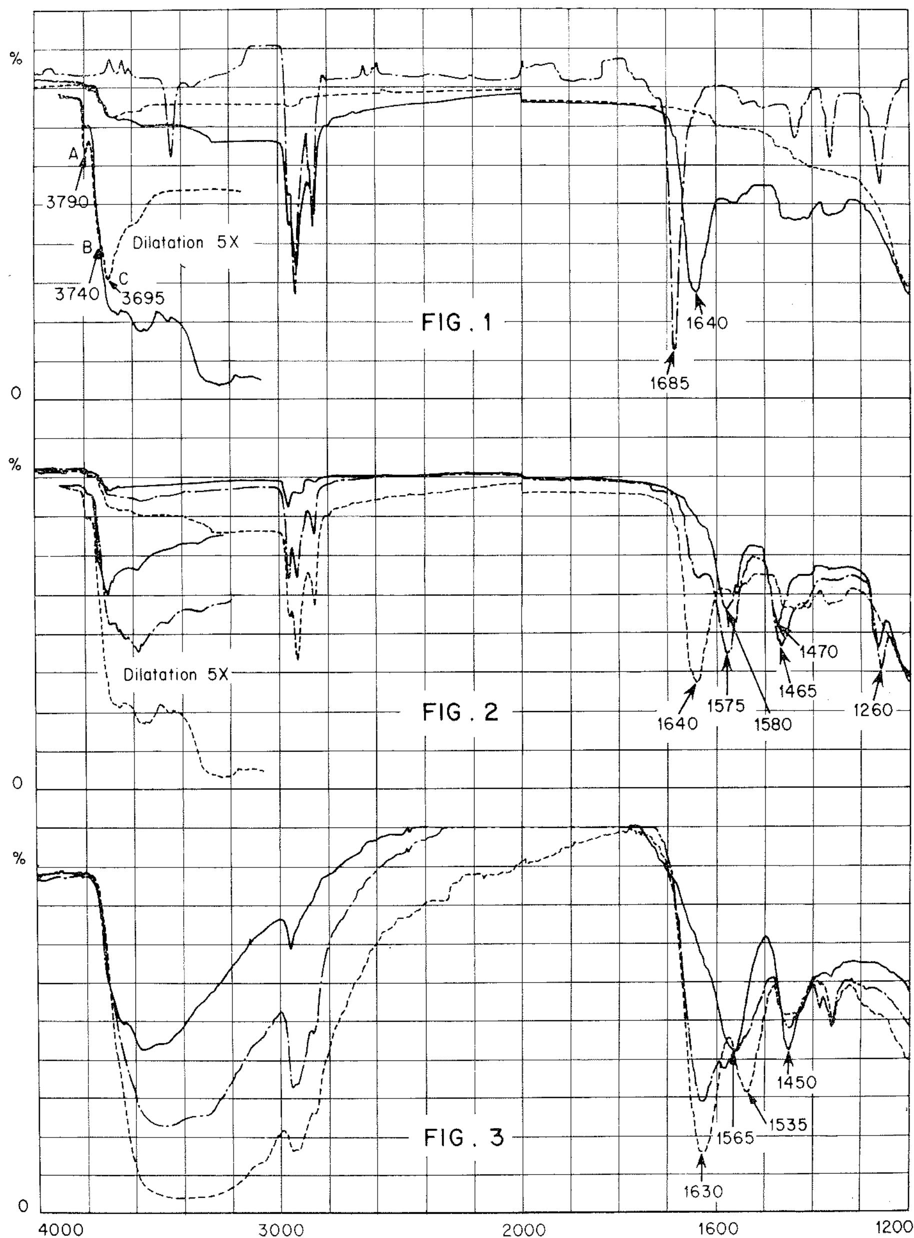


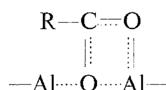

Fig. 1. — *N*-octylacétamide sur alumine à température ambiante.
- - - - - $Al_2O_3$ désorbée 800°C/vide;
——— Amide sur $Al_2O_3$, $\theta = 0,5$;
—·— Amide en solution 0,02 molaire dans l'heptane.

Fig. 2. — N-octylacétamide sur alumine à différentes températures
- - - - - Température ambiante;
—·— 260°C; ——— 375°C.

Fig. 3. — Polyamide sur alumine calcinée à l'air à 400°C.
- - - - - Température ambiante;
—·— 150°C; ——— 250°C.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION. — Dans le cas des amides simples, les résultats obtenus à température ambiante, pour différents recouvrements de la surface, ressemblent à ceux obtenus sur la silice. On observe la diminution puis la disparition de certaines bandes OH (bandes A et B) avec l'apparition concomitante d'un massif large caractéristique de groupements OH en interaction par liaisons hydrogène et déplacement de la bande amide I (C = 0) de 1 685 à 1 640 $cm^{-1}$ (cf. *fig.* 1 relative au N-octylacétamide). Lorsque les échantillons, maintenus sous vide dynamique, sont chauffés à des températures croissantes, on n'assiste pas à la désorption des molécules comme cela est le cas sur la silice, mais on observe des changements importants des spectres. Ainsi, on peut remarquer sur la figure 2 qu'à 375°C les bandes caractéristiques de la fonction amide à 1 640 $cm^{-1}$ (amide I intense) et 1 560 $cm^{-1}$ (amide II peu intense) ont disparu totalement et sont remplacées par un nouveau massif caractérisé par trois bandes d'égale intensité à 1 580, 1 470 et 1 260 $cm^{-1}$. Par chauffage à des températures supérieures à 375°C, le nouveau système de bande diminue progressivement d'intensité et ne disparaît totalement qu'à 550-580°C. En ce qui concerne le massif large entre 3 000 et 4 000 $cm^{-1}$, il évolue vers une très importante diminution d'intensité du côté des basses fréquences et se rapproche beaucoup du massif de l'alumine de départ. Notons que les résultats sont semblables si l'on utilise une alumine traitée à 500°C seulement (cela a été vérifié dans le cas de l'acétanilide).

Si on dépose le polyamide en monocouche sur l'alumine, la variation des spectres en fonction de la température est comparable à celle du N-octylacétamide. Les spectres de la figure 3 montrent l'évolution des bandes amide initiales vers le nouveau système de bandes. Le même polymère, déposé sur fenêtre de chlorure de sodium et chauffé à l'air à 200°C, ne subit pas de modification de spectre; le système de bandes reste caractéristique de la fonction amide (la courbe d'absorption infrarouge de film de polyamide a été donnée par ailleurs [9]]. On peut remarquer que ces spectres (obtenus après chauffage d'amide adsorbé sur l'alumine) évoquent ceux qui ont été décrits après adsorption et chauffage de divers composés sur l'alumine $\gamma$ : éther éthylique et acétone [10], divers alcools [11], toluène [12] et benzaldéhyde [13]. Le mécanisme généralement admis pour expliquer les bandes que l'on retrouve d'ailleurs dans le spectre de l'éthylate d'aluminium [11 a] est la formation d'un carboxylate provenant de réactions d'oxydation de la surface. Un aluminium (site de Lewis) et un oxygène de la surface participeraient à la formation de ce groupement carboxylate :




Dans le cas des amides, ce carboxylate provient d'une réaction d'hydrolyse. Nous démontrerons dans une publication ultérieure qu'en absence d'eau cette réaction fait intervenir les sites de Lewis et les OH de la surface de l'alumine.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) J. NECHTSCHEIN, *Recherches chimiques sur l'adhésivité des polyamides sur substrats inorganiques et métaux en vue de la mise au point d'adhésifs nouveaux* (Contrat D. G. R. S. T. n° 71-7-3106, rapport février 1973).

(2) P. FINK, *Rev. Roum. de Chimie*, 14, 1969, p. 811.

(3) J. NECHTSCHEIN et B. SILLION, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2213.

(4) J. NECHTSCHEIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 913.

([5]) J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 211.

([6]) M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Dekker, New York, 1967, p. 165.

([7]) J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3168.

([8]) J. Bandiera et C. Naccache, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2637.

([9]) Le spectre du polyamide est décrit dans la référence ([3]).

([10]) A. V. Kiselev et A. V. Uvarov, *Surface Science*, 6, 1967, p. 399.

([11]) (*a*) R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2094; (*b*) R. O. Kagel, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 844; (*c*) A. V. Deo et I. G. Dalla Lana, *J. Phys. Chem.*, 73 1969, p. 716; (*d*) A. V. Deo, T. T. Chuang et I. G. Dalla Lana, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 234.

([12]) M. Deflin, G. Cornier, M. Baverez et J. Bastick, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 623.

([13]) I. D. Chapman et M. L. Hair, *Proc. Third Intern. Congress Catalysis*, 1965, p. 1091; A. E. Kviper, J. Medema et J. J. C. van Bokhoven, *J. Catalysis*, 29, 1973, p. 40.

*Institut français du Pétrole,*
*Établissement de Recherche,*
*Centre d'Études Nucléaires,*
B.P. n° 85, Centre de tri,
38041 *Grenoble Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction chimique et électrochimique du thiophène-2.5 dicarbaldéhyde.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Salaün**, M^me **Michèle Salaün-Bouix** et M. **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

Au cours de l'étude de la réduction électrochimique du thiophène-2.5 dicarbaldéhyde (I) sur électrode de mercure en solution aqueuse tamponnée ([1]) s'est posé le problème de l'identification des produits formés lors de la réduction d'une seule des fonctions aldéhydes, soit sur (I) lui-même, soit sur des acétal-aldéhydes dérivés.

1. SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART. — Le thiophène-2.5 dicarbaldéhyde (I) est obtenu par la méthode de Gold'Farb ([2]) par hydrolyse du formyl-2 diéthoxy-méthyl-5 thiophène (II).

Cette même méthode, après acétalisation du thiophène-2 carbaldéhyde par le méthyl-2 pentane diol-2.4, a conduit à un mélange de deux produits (III) et (IV) ($É_1$ 140-145°) qui ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative et identifiés par leur microanalyse et leurs spectres infrarouge et de RMN.

Le produit (III) qui représente entre 5 et 20 % du mélange selon les préparations a été formé par métallation par le lithium en position 3 sur le cycle thiophénique conduisant au (formyl-3 thiényl-2)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3 (III).

Le produit (IV) est le (formyl-5 thiényl-2)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3 (IV) issu de la fixation normale du lithium en position 5.

L'interprétation des spectres de RMN des deux produits permet de déterminer ces structures sans ambiguité par examen des constantes de couplage :

$J_{AB} = 5$ Hz pour (III) (cycle thiophénique-2.3 disubstitué) et

$J_{AB} = 4$ Hz pour (IV) (composé -2.5 disubstitué).

Notons également la présence d'un couplage $^5J$ du proton aldéhydique avec le proton 5 du cycle, présent dans le spectre de (III) et absent dans celui de (IV) ([3]).

Le produit (IV) n'est pas hydrolysable en (I) dans les conditions habituelles.

2. RÉDUCTION CHIMIQUE DE (I). — 2.1. *Réduction directe.* — L'action du zinc en présence d'acide acétique concentré ([4]) sur une solution alcoolique de (I) conduit à (V) (F 178°) qui est recristallisé dans le chloroforme. (V) donne une dioxime (VI) (F 165°).

Le spectre de RMN ([5]) montre qu'il s'agit de la forme méso du di(formyl-5 thiényl-2)-1.2 éthane diol-1.2. Il y a eu réduction duplicative portant sur une seule des fonctions aldéhyde. Seule la forme méso a été isolée.

2.2. *Réduction indirecte.* — La réduction électrochimique de (I) sur électrode de mercure en milieu relativement acide ($1 < pH < 3$) montre qu'une réaction chimique suit le processus électrochimique et que globalement deux protons et deux électrons viennent se fixer sur le même carbonyle.

Pour identifier le produit formé nous avons cherché à préparer le formyl-2 hydroxy-méthyl-5 thiophène (VII). Gold'Farb ([2]) décrit une voie d'accès à ce composé qu'il n'a pu isoler.

La réduction de (II) par le borohydrure de potassium en solution hydroalcoolique conduit au diéthoxyméthyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène (VIII) (F 160°). Les spectres infrarouge et de RMN confirment la structure.

L'hydrolyse de (VIII) devait nous conduire à (VII). Nous obtenons une résine, soluble dans le chloroforme et dont le spectre de RMN montre qu'il s'agit d'un mélange de :

80 % de formyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène et de

20 % d'hydroxyméthyl-2 éthoxyméthyl-5 thiophène que nous n'avons pu séparer.

3. Identification des produits de réduction électrochimique de (I). — Les solutions provenant de plusieurs préparations (pH > 3) sont rassemblées et extraites par du chloroforme au reflux. La phase organique, lavée au bicarbonate et séchée sur $MgSO_4$ anhydre est concentrée sous pression réduite. Le produit qui précipite en fin d'évaporation est filtré et recristallisé dans le chloroforme. Son point de fusion est compris entre 158 et 160°. La microanalyse donne un résultat identique à celui obtenu pour (V). Les spectres infrarouges de ces deux produits sont superposables, seules les intensités relatives de certaines bandes sont légèrement modifiées.

Le spectre de RMN réalisé en solution dans $(CD_3)_2CO$ présente les caractéristiques suivantes, comparées à celles de (V).

| | (V) réduction chimique | Réduction électrochimique | |
|---|---|---|---|
| | | Forme 1 | Forme 2 |
| Protons aromatiques | $H_A$ : 7,18 | 7,18 | 7,10 |
| | $H_B$ : 7,83 | 7,83 | 7,78 |
| | $J_{AB}$ = 4 Hz | 4 Hz | 4 Hz |
| Protons aldéhydiques | δ : 9,86 | 9,86 | 9,83 |
| $-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-$ | δ : 5,21 | 5,21 | 5,26 |

δ : déplacement chimique en $10^{-6}$ par rapport au TMS pris comme référence interne.

Le dédoublement de tous les signaux montre que nous avons obtenu un mélange des deux isomères de (V), dont les proportions restent pratiquement constantes lors des différentes préparations et que nous n'avons pas cherché à séparer

- isomère méso 70 %;
- isomère (±) 30 %.

Des réductions préparatives effectuées sur des solutions de pH < 3 ne nous ont jamais permis d'isoler le produit (VII) attendu. Toutes les tentatives en ce sens ont conduit à des résines non identifiables. Il nous a cependant été possible de montrer que (VII) est le produit prépondérant obtenu électrochimiquement à pH < 3, en comparant les polarogrammes des solutions de (I) après réduction, à ceux des solutions de (VII) dans les mêmes conditions.

Cette étude a permis de montrer que pour des composés dicarbonylés du type thiophène-2.5 dicarbaldéhyde, on peut selon le pH des solutions, mettre en évidence une différence de comportement des deux fonctions aldéhyde vis-à-vis de la réduction électrochimique, sans que ce phénomène soit dû à une réaction chimique antécédente, par exemple une hydratation de l'un des groupements. Un tel comportement a déjà été signalé par Zuman ([6]) lors de la réduction électrochimique du paradiacétylbenzène et de composés analogues. Cependant la réduction duplicative de ce type de produits n'avait pas encore été réalisée par voie électrochimique.

*Partie expérimentale.* — Les réductions électrochimiques préparatives ont été réalisées sur des solutions aqueuses de dialdéhyde en présence de perchlorate de sodium molaire comme électrolyte support. Le pH du milieu était fixé par addition soit d'une solution acide fort (pH $<$ 2) soit par un mélange tampon pour les pH supérieurs.

Le potentiel de la nappe de mercure était régulé par un potentiostat « Tacussel » PRT 20-2.

La chromatographie en phase gazeuse préparative a été effectuée sur un appareil « Aerograph » 700, (colonne SE 30 30 % « Chromosorb » W 60.80 température 240°).

Les spectres infrarouges ont été tracés sur « Leitz » III G et les spectres de RMN sur « Varian » A 60 équipé de l'accumulateur de spectres C 700.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

([1]) J. P. Salaün, P. Foulatier et C. Caullet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([2]) Ya L. Gold'Farb, *Isv. Akad Nauk S. S. S. R.* (Serkhim), 12, 1963, p. 2172.
([3]) S. Gronovitz et R. A. Hoffman, *Arkiv Kemi*, 16, 1960, p. 563.
([4]) J. Thiele et E. Weitz, *Ann. Chem.*, 377, 1960, p. 1.
([5]) V. J. Pusigli, G. L. Clapper et D. H. Evans, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 279.
([6]) J. Kargin, O. Manousek et P. Zuman, *J. Electroanal, chem.*, 12, 1966, p. 443.

*Institut National supérieur de Chimie industrielle de Rouen,*
B. P. 08,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

PHOTOCHIMIE. — *Mise en évidence de la formation d'uranium-V lors de la photodécomposition du formiate d'uranyle monohydraté à l'état solide.* Note (*) de

MM. **Bernard Claudel**, **Michel Fève**, **Jean-Pierre Puaux** et **Henry Sautereau**, présentée par M. Paul Laffitte.

Nous mettons en évidence l'apparition d'uranium-V lors de la photodécomposition du formiate d'uranyle monohydraté à l'état solide. L'uranium-V formé est relativement stable à température ambiante; par contre il disparaît totalement à 85°C pour former l'uranium-IV, qui est le stade final de la réaction photochimique de l'ion uranyle.

A la différence du formiate d'uranyle anhydre qui n'est pas altéré par l'action de la lumière, le formiate d'uranyle monohydraté subit une photodécomposition au cours de laquelle il apparaît de l'uranium-IV qui peut être mis en évidence et dosé par dissolution du solide obtenu, suivie d'une analyse par spectrophotométrie d'absorption. La formation d'uranium-IV est d'ailleurs décelable dans le solide par changement de sa couleur, qui passe du jaune au vert ([1]).

Des études simultanément effectuées au laboratoire sur la photoréduction par l'éthanol de l'ion uranyle en solution ont conduit à mettre en évidence la formation intermédiaire d'uranium-V [([2]), ([3]), ([4])].

Dès lors, il a paru normal de rechercher si la photoréduction de l'ion uranyle dans le solide ne s'effectuait pas également par passage par ce degré d'oxydation + 5, c'est-à-dire par une succession d'étapes monoélectroniques.

APPAREILLAGE. — Le formiate d'uranyle monohydraté a été préparé selon la méthode décrite par Sahoo et coll. ([5]). Les échantillons, formés de grains de diamètres compris entre 50 et 100 µm, sont conservés à l'abri de l'air et de la lumière.

Le dispositif d'irradiation est constitué par une lampe à vapeur de mercure haute pression « Philips » HPK 125. La poudre solide est répartie uniformément dans un porte-échantillon en cuivre disposé horizontalement à 27 cm de la lampe. La surface de l'échantillon irradiée par le faisceau incident est de 20 $cm^2$.

DOSAGE DE L'URANIUM-V. — Les opérations suivantes sont réalisées en lumière inactinique. Après irradiation, la totalité de l'échantillon est rapidement dissoute dans 850 ml d'acide perchlorique 0,1 M contenus dans la cellule d'analyse et qui ont été préalablement soigneusement désoxygénés par un barbotage prolongé d'azote. La polarographie permet de vérifier l'absence d'oxygène dissous. La cuve d'analyse étant pourvue d'une jaquette thermostatique, la polarographie a lieu à la température constante de 23°C. Les trois électrodes utilisées sont les suivantes :

Électrode indicatrice : microélectrode à gouttes de mercure;

Contre électrode en platine de surface approximative 0,2 $cm^2$;

Référence : électrode au sulfate mercureux saturée en $K_2SO_4$.

Ces électrodes sont reliées à un ensemble polarographique « Tacussel » précédemment décrit ([4]). Avec ce dispositif, le potentiel de demi-vague de la réaction réversible [([6]), ([7]), ([8])] :



$$UO_2^{++} + e^- \rightleftarrows UO_2^+$$

est voisin de — 600 mV par rapport à l'électrode de référence. On observe un courant ampérométrique de réduction de $UO_2^{2+}$ ou d'oxydation de $UO_2^+$ si l'on impose à l'électrode indicatrice un potentiel de — 900 ou de — 300 mV.

Le coefficient de diffusion étant le même pour ces deux espèces ([8]), il suffit de réaliser un étalonnage avec du formiate d'uranyle monohydraté non irradié, pour déterminer le coefficient de proportionnalité entre le courant ampérométrique et les concentrations des espèces $U^V$ et $U^{VI}$.

RÉSULTATS. — 1° *Mise en évidence de l'uranium*-V *dans le solide irradié.* — Un échantillon de 200 mg, soit $0{,}53.10^{-3}$ mole de formiate d'uranium monohydraté est irradié pendant 240 mn dans le dispositif décrit ci-dessus. Le polarogramme obtenu montre à — 300 mV un décalage de 0,56 mA, qui compte tenu de l'étalonnage préalable, conduit à $2{,}3.10^{-5}$ mole d'uranium-V.

En fait, cette valeur obtenue immédiatement après la dissolution, varie au cours du temps, en diminuant d'environ 1 % par minute. En effet, l'uranium-V subit une dismutation en uranium-VI et uranium-V, dont la vitesse est donnée par

$$-\frac{d[U^V]}{dt} = -k_0[H_3O^+][U^V]^2$$

avec $k_0 = 78\ l^2.mol^{-1}.s^{-1}$ à 25°C ([3]).

On calcule alors dans nos conditions expérimentales :

$$-\frac{dU^V}{dt} = 3{,}42.10^{-7}\ mol.l^{-1}.mn^{-1}$$

d'où une variation relative de 1,5 %, en bon accord avec l'observation. Compte tenu des autres sources d'erreur, l'incertitude relative globale sur la teneur initiale en uranium-V peut être estimée à moins de 10 %.

Il est à remarquer que la diminution observée de la concentration d'uranium-V exclut la possibilité de formation de l'uranium-V par la réaction inverse de la dismutation



$$U^{VI} + U^{IV} \rightarrow 2\,U^V$$

qui aurait lieu en solution à partir de $U^{VI}$ et de $U^{IV}$ présents dans le solide irradié. Il est donc possible d'affirmer que l'uranium-V dosé est déjà présent au sein du solide irradié. Nous avons tenté de confirmer cette présence par résonance paramagnétique électronique (RPE), l'uranium-V possédant un électron célibataire $5f^1$. Pour ce faire, nous avons irradié directement les échantillons dans le tube d'analyse RPE et avons enregistré le spectre à 77 K avec un appareil « Varian » E 3. Aucun signal paramagnétique n'a pu être décelé. Ce résultat négatif n'est pas surprenant, car la détection de l'uranium-V par RPE dépend fortement de la cristallinité des échantillons, de la symétrie de l'environnement et de la vitesse de relaxations spin-spin. En effet, même des composés où l'uranium se

trouve uniquement au degré V, tels que $KUF_6$, $RbUF_6$... ([9]) et que $LiUO_3$ ([10]) ne donnent pas de signal paramagnétique, même à 7 K.

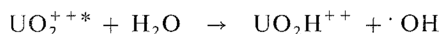
2° *Stabilité de l'uranium*-V *dans le solide*. — Différentes expériences ont été effectuées en vue de déterminer la stabilité de l'uranium-V dans le solide, après arrêt de l'irradiation. Les résultats sont consignés dans le tableau pour des échantillons de 250 mg irradiés dans le dispositif déjà décrit. Nous voyons que l'uranium-V formé dans le solide est relativement stable à 25°C, la quantité d'uranium-V disparue représentant seulement 20 % de la quantité initiale, alors que les nombreuses études consacrées aux composés de l'uranium-V à l'état solide [([11]), ([12]), ([13])] montrent l'extrême instabilité de ces composés en présence de traces d'oxygène ou de vapeur d'eau. Cette relative stabilité permet le dosage dans de bonnes conditions. Par contre, après 40 mn à 85°C, nous constatons, dans les limites de sensibilité de l'appareillage, la complète disparition de l'uranium-V. Ce fait expérimental est à rapprocher de l'apparition d'une couleur verte après traitement à 85°C, observation confirmée par dosage spectrophotométrique dans $H_3PO_4$ à 40 %.

Tableau

| Durée de l'irradiation (mn) | Traitement postérieur à l'irradiation | | Nombre de moles d'uranium-V détectées par dosage |
|---|---|---|---|
| | Durée (mn) | Température (°C) | |
| 6 | Dosage immédiat | | $1{,}08.10^{-5}$ |
| 6 | 40 | 25 | $0{,}87.10^{-5}$ |
| 6 | 40 | 85 | $<0{,}02.10^{-5}$ |

Ainsi, la disparition de l'uranium-V s'accompagne de l'apparition de l'uranium-IV dans le solide.

Conclusion. — La technique polarographique nous a permis de mettre en évidence la formation d'uranium-V au cours de l'irradiation du formiate d'uranyle monohydraté. L'uranium-V apparu dans le solide est relativement stable à température ambiante mais par contre disparaît totalement à 85°C pour former l'uranium-IV. Nous pensons donc que l'apparition d'uranium-IV au cours de la photodécomposition du formiate d'uranyle monohydraté est due à la transformation de l'espèce intermédiaire $U^V$. Cette espèce intermédiaire $U^V$ mise en évidence au cours de l'irradiation du formiate d'uranyle monohydraté pourrait être formée par la réaction avec l'eau de l'ion uranyle photoexcité



$$UO_2^{++*} + H_2O \rightarrow UO_2H^{++} + {}^{\cdot}OH$$

déjà invoquée en solution ([14]). Cette hypothèse paraît étayée par le fait que le formiate d'uranyle anhydre ne subit pas de photodécomposition en phase solide ([1]).

(*) Séance du 16 décembre 1974.

([1]) R. Bressat, B. Claudel, A. Navarro et J.-P. Puaux, *Communication à la sixième Conférence Internationale de Photochimie*, Bordeaux, 6-8 septembre 1971.

([2]) R. Bressat, B. Claudel, M. Fève et G. Giorgio, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 707.

([3]) M. Fève, *Thèse*, n° 242, Lyon, 1974.

(4) M. Fève, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 721.
(5) B. Sahoo, S. Panda et D. Patnaïk, *J. Indian Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 594.
(6) H. G. Heal, *Trans. Farad. Soc.*, 45, 1949, p. 1.
(7) D. M. H. Kern et E. F. Orleman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2102.
(8) E. F. Kritchevsky et J. C. Hindman, *ibid.*, p. 2096.
(9) P. Rigny et P. Plurien, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1969, p. 2589.
(10) W. B. Lewis, H. G. Hecht et M. D. Eastman, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 1634.
(11) J. Selbin et J. D. Ortego, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 657.
(12) J. Selbin, J. D. Ortego et G. Gritzmer, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 976.
(13) J. Selbin, C. J. Ballhausen et D. G. Durret, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 510.
(14) H. D. Burrows et T. J. Kemp, *Chem. Soc. Rev.*, 3, 1974, p. 139.

*Laboratoire de Cinétique et Génie chimiques,*
404 - *I. N. S. A.*
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Analyse des évolutions structurales développées lors de la trempe et du revenu de l'alliage* Ti-35 Nb. Note (*) de MM. **Jan Plejewski**, **Claude Texier** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Selon le mode de trempe effectuée après homogénéisation à haute température, l'alliage Ti-35 Nb est le siège d'une transformation martensitique conduisant à la formation d'une structure de type $\alpha''$ ou $\omega$. Le revenu de la martensite $\alpha''$ s'opère, selon les cas, soit par réversion directe en phase $\beta$, soit par apparition transitoire d'une phase $\omega$ avec notable accroissement de la dureté.

Après maintien de 15 mn à 900°C, la structure conférée à l'alliage Ti-35 Nb est celle d'une solution solide homogène $\beta_0$ de symétrie cubique centrée ([1]). Selon le mode de refroidissement imposé à cette phase $\beta_0$, on peut observer deux types de transformation martensitique.

— Si V> 25°C/s, l'évolution structurale est du type $\beta_0 \rightarrow \alpha''$ (*fig.* 1, courbe *a*); cette transformation débute à une température constante : point $\alpha''_S$ à 130±5°C; elle se marque par une légère *expansion* ($\simeq$ 0,03 %). La phase $\alpha''$, de symétrie orthorhombique [([2]), ([3])], a une morphologie nettement aciculaire et sa dureté est faible : $H_v \simeq 180 \pm 5$ hbar. Une quantité limitée de phase $\beta_0$ peut être retenue métastable à l'ambiante (on observe en effet un pic de diffraction propre à cette phase), mais elle est indiscernable en microscopie optique.

— Si V < 25°C/s, l'évolution structurale est du type $\beta_0 \rightarrow \omega_{\text{therm}}$ (*fig.* 1, courbes B, C, D). Cette transformation débute à une température d'autant plus élevée (< 360°C) que la vitesse de refroidissement est faible (d'où la justification de l'indice « thermique », par opposition à la terminologie d'athermique caractérisant l'existence d'un point $\omega_S$ invariant). Cette phase $\omega_{\text{therm}}$ submicroscopique se forme avec *contraction*, d'amplitude variant fortement en fonction de la vitesse de refroidissement; elle est de symétrie hexagonale [([4]), ([5])], le rapport *c/a* étant voisin de $\sqrt{3/8}$, et sa dureté est sensiblement plus élevée $H_v \simeq 385 \pm 10$ hbar. Une quantité plus ou moins notable de phase cubique centrée est retenue à l'état métastable à 20°C après la trempe.

L'objet de cette Note est de préciser la nature des évolutions structurales dont la phase $\alpha''$ est le siège lors d'un traitement de revenu.

L'étude dilatométrique anisotherme montre qu'en fonction de la vitesse de chauffe mise en œuvre, le comportement de l'alliage est différent (*fig.* 2) :

— Si cette vitesse est supérieure à 0,5°C/s, on observe seulement une contraction d'amplitude limitée, entre 130 et 170°C; la structure initiale (après trempe à l'eau glacée) étant biphasée ($\alpha'' + \beta_0$), seule la phase $\alpha''$ est susceptible d'évoluer lors d'une mise en chauffe rapide et ne peut que se reconvertir en phase cubique centrée : ce fait est corroboré par le sens de l'anomalie constatée et l'absence de toute autre évolution dans le domaine des températures comprises entre 170 et 900°C. Par suite, un cycle thermique effectué avec des vitesses élevées de chauffe et de refroidissement permet de mettre en évidence une transformation réversible $\beta_0 \rightleftarrows \alpha''$ avec très faible hystérèse.

— Si la vitesse de chauffe est modérée (inférieure à 1 000°C/h), l'évolution structurale, plus complexe, s'effectue en trois étapes. En premier lieu, on observe comme précédemment la réversion $\alpha'' \rightarrow \beta$, dans un domaine de températures légèrement plus élevées que précédemment (160-200°C). La structure monophasée $\beta$ ainsi obtenue est instable et évolue partiellement en phase $\omega$ : cette transformation s'accompagne d'une nouvelle contraction qui procède, soit en un seul stade ($V > 150$°C/h), soit en deux stades ($V \simeq 50$°C/h). Au-dessus de 420°C la phase $\omega$ transitoirement formée évolue réversiblement en phase

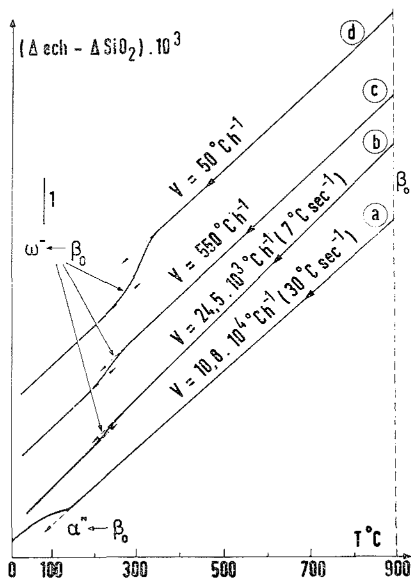



Fig. 1

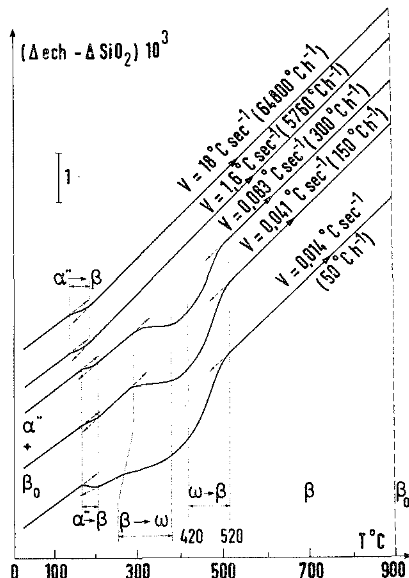



Fig. 2

cubique centrée des hautes températures avec expansion significative de l'échantillon jusqu'à 520°C.

Cette interprétation de l'évolution de la structure $(\alpha'' + \beta_0)$, au cours d'un revenu effectué à vitesse suffisamment lente, a été confirmée par quatre autres méthodes physiques d'essai. Ainsi, l'étude en continu des variations anisothermes de la résistivité électrique (*fig.* 3 *a*) met en évidence trois anomalies caractérisées par de nets changements de pente; de même, les courbes d'analyse thermique différentielle comportent trois pics successifs correspondant chacun à l'une des étapes évoquées précédemment (*fig.* 3 *b*). Le sens des variations de résistivité observées, aussi bien que la nature des pics d'analyse thermique corroborent les hypothèses avancées en ce qui concerne les évolutions structurales développées; par ailleurs, compte tenu de la vitesse de refroidissement mise en œuvre ($\simeq$ 300°C/h), la transformation structurale se produisant lors du retour à l'ambiante est évidemment du type $\beta_0 \rightarrow \omega$ (voir *fig.* 1).

La figure 4 représente les variations de dureté de l'alliage initialement trempé à l'eau glacée depuis le domaine $\beta_0$, puis revenu à différentes températures $\theta_i$ à la vitesse de 150°C/h et à nouveau trempé, sitôt la température $\theta_i$ atteinte. On en déduit que la réver-

sion $\alpha'' \rightarrow \beta$ ne s'accompagne pas d'une évolution significative de dureté; d'autre part, la formation transitoire de phase ω s'opère apparemment en deux étapes et entraîne un très notable accroissement de dureté; la chute significative de ce paramètre, qui est observée après traitement dans l'intervalle 420-520°C, est concomitante de la réversion $\omega \rightarrow \beta$. Il convient en outre de souligner que les valeurs de dureté mesurées après traitement à température supérieure à 550°C (soit $H_v \simeq 175 \pm 5$ hbar) sont pratiquement identiques à celles obtenues par trempe après homogénéisation à haute température : ce fait semble

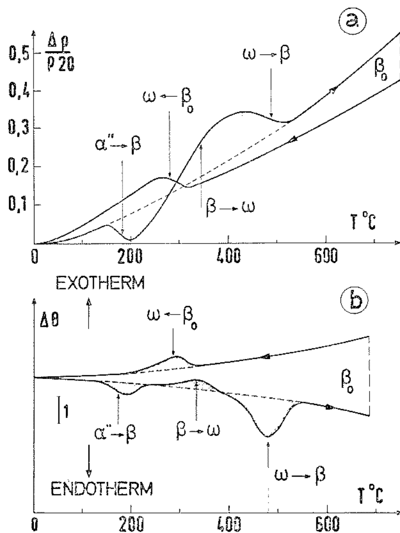


Fig. 3

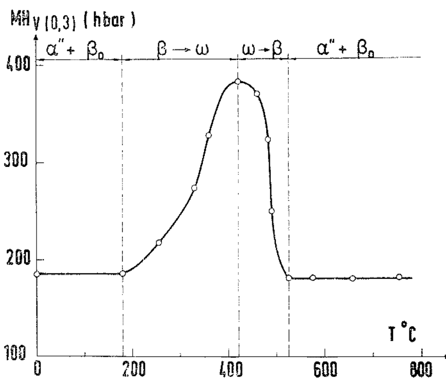


Fig. 4

indiquer que les différentes évolutions structurales se produisant lors d'un revenu, effectué même à vitesse lente, n'engendrent pas de redistribution très importante du titre en soluté.

Enfin, l'analyse radiocristallographique des échantillons ayant servi aux mesures de dureté a permis de confirmer qu'après revenu sans maintien à 250°C, on observe essentiellement les pics de la phase β ainsi que deux pics propres à la phase ω; lorsque la température de revenu est comprise entre 330 et 420°C la proportion de phase ω augmente sensiblement; comme les pics propres à cette phase *ne se déplacent pas* en fonction de la température à laquelle le revenu a été effectué, il ne paraît pas ici légitime de désigner la phase ω de réversion par la terminologie habituelle de ω' (ou ω vieillie).

*En conclusion*, le comportement au revenu de l'alliage Ti-35 Nb préalablement trempé à l'eau glacée, apparaît comme tout à fait singulier en ce sens que :

— Pour une vitesse élevée de réchauffage, on observe une réversion pratiquement sans hystérèse de la phase martensitique de trempe $\alpha''$ en phase β.

— Pour une vitesse plus modérée, cette même évolution est suivie d'une transformation transitoire de la phase β instable en phase ω, laquelle subit l'évolution inverse $\omega \rightarrow \beta$ lorsque la température s'élève.

En aucun cas, dans les conditions opératoires considérées, la phase d'équilibre $\alpha$ ne se forme; seuls des maintiens isothermes de très longue durée permettent de la faire apparaître.

(*) Séance du 28 octobre 1974.

(1) M. Hansen, E. L. Kamen, H. D. Kessler et D. J. Mc Pherson, *Trans. A. I. M. E.*, 191, 1951, p. 881.
(2) Y. A. Bagariatskii, G. J. Nosova et T. V. Taqunova, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 122, 1958, p. 593.
(3) A. R. G. Brown, D. Clark, J. Eastabrook et K. S. Jepson, *Nature Lond.*, 201, 1964, p. 914.
(4) W. G. Brammer et C. G. Rhodes, *Phil. Mag.*, 16, 1967, p. 477.
(5) C. Baker et J. Sutton, *Phil. Mag.*, 19, 1969, p. 1223.

*Laboratoire de Métallurgie,*
*I.N.S.T.N. C.E.N. de Saclay,*
B. P. n° 6,
91190 *Gif-sur-Yvette*
et
*Laboratoire de Structure*
*des Matériaux métalliques,*
*Université Paris-Sud,*
*Centre d'Orsay,*
91405 *Orsay.*

PHYSIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mise en évidence de différents stades dans le réarrangement de la structure d'une martensite récemment trempée par la méthode du frottement intérieur.* Note (*) de M. **Michel Carrard**, M^me^ **Ludmila Hyspeckà**, MM. **Jacques Plusquellec**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Dans cette Note nous distinguons, lors du chauffage de structures martensitiques Fe-Ni-C à bas $M_s$ à l'état récemment trempé, l'intervention à partir d'une température de l'ordre de 160 K, d'un effet très faiblement activé thermiquement qui pourrait être à l'origine des écarts importants notés entre différentes estimations de l'énergie d'activation associée au vieillissement de ce type de structures.

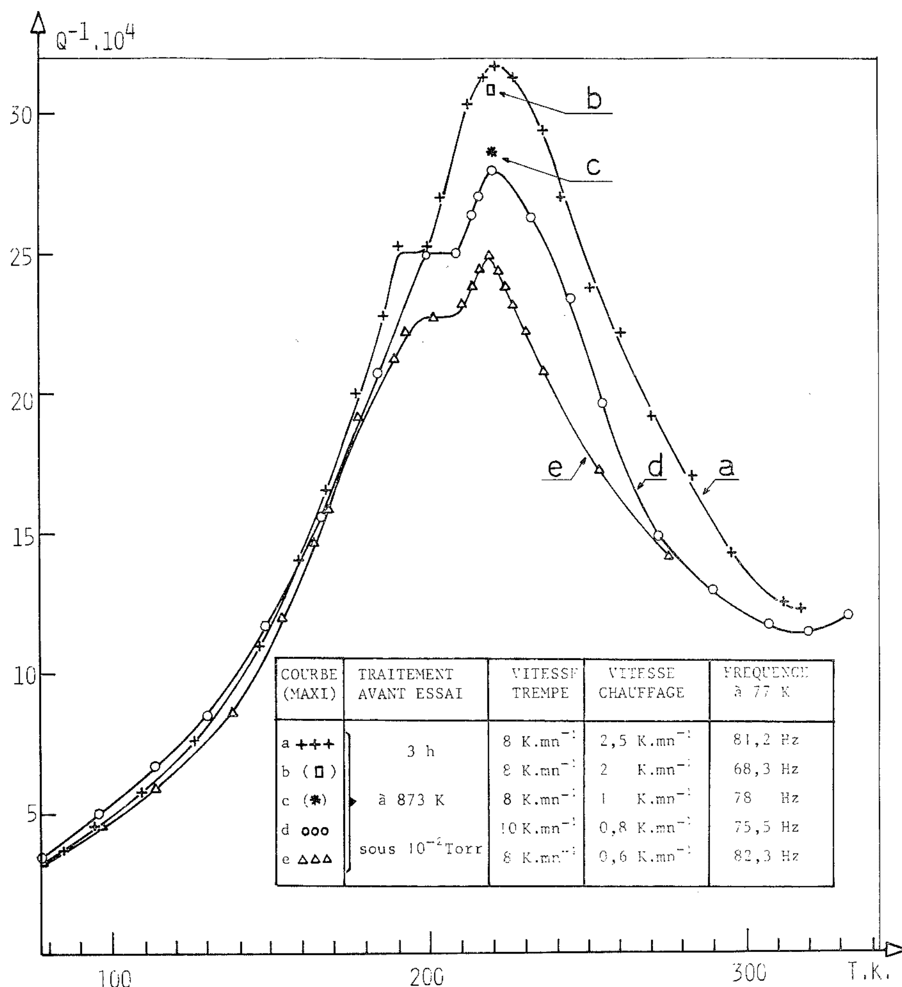
S'il est désormais admis que des structures martensitiques peuvent présenter des modifications de leur amortissement intérieur à des températures très inférieures à la température ambiante [(1), (2), (3)], par contre les interprétations des résultats obtenus varient sensiblement suivant les auteurs. Antérieurement certains d'entre nous ont proposé une hypothèse pour l'interprétation d'un pic apparaissant entre 215 et 218 K lors du chauffage à partir de 77 K de martensites aciculaires à l'état récemment trempé d'alliages Fe-Ni-C [(2), (4)]. Nous avons également montré (5) que la température de ce pic est indépendante de la température $M_s$ si celle-ci est suffisamment basse pour qu'un phénomène d'autorevenu dans la martensite ne puisse se manifester, comme cela est le cas par exemple s'il s'est produit une graphitisation des échantillons à l'état austénitique [(6), (7)]. Nous avons voulu dans ce travail déterminer l'influence du paramètre temps sur le réarrangement intervenant dans ces structures et tenter, à partir des résultats obtenus, d'expliquer l'origine de certaines divergences rencontrées dans la littérature.

Technique expérimentale. — L'alliage utilisé (0,34 % C; 27,21 % Ni; 0,53 % Mn; 0,38 % Si; 0,020 % P; 0,023 % S en poids) a subi sous forme de barreaux (section 35 × 15 mm) une double austénisation (1 323 K, 2 h) avec refroidissement intermédiaire et final à l'eau avant usinage des éprouvettes (section utile 2,5 × 1,5 mm) (5). La structure finale obtenue après ce traitement est uniquement austénitique (taille de grain 0,125-0,177 mm) et sa température Ms déterminée par méthode métallographique est de 223 K.

Le principe de l'appareillage de mesure du frottement intérieur a déjà été décrit (8). Nous l'avons récemment développé pour permettre des mesures complètement automatiques avec sortie des résultats sur ruban perforé et traitement sur machine. Les éprouvettes subissent avant leur montage sur l'appareil un polissage électrolytique. Les trempes martensitiques à 77 K sont exécutées dans l'appareillage et sont suivies d'un maintien (77 K-30 mm). La structure obtenue est lenticulaire maclée et ne contient jamais plus de 8 % d'austénite résiduelle (mesure micrographique).

Résultats expérimentaux. — Nous avons reporté sur la figure 1 les variations de l'amortissement intérieur $Q^{-1}$ en fonction de la température à partir de 77 K pour différentes vitesses de chauffage, (le tableau résume les conditions d'essai). Pour plus de clarté seules les évolutions complètes correspondant aux éprouvettes *a*, *d* et *e*, ont été tracées; la position du maximum étant simplement figurée pour les autres essais. La valeur de la fréquence est celle mesurée à 77 K avant le début du chauffage. L'ensemble des résultats montre une augmentation de la hauteur du pic et un très faible déplacement de celui-

ci vers des températures supérieures lorsque la vitesse de la montée en température augmente (dans la gamme de vitesses étudiées). Il faut noter également que les courbes sont sensiblement confondues jusqu'à une température de l'ordre de 160 K alors que la vitesse de chauffage est constante à partir de 100 K environ (120 K pour la courbe *a*).

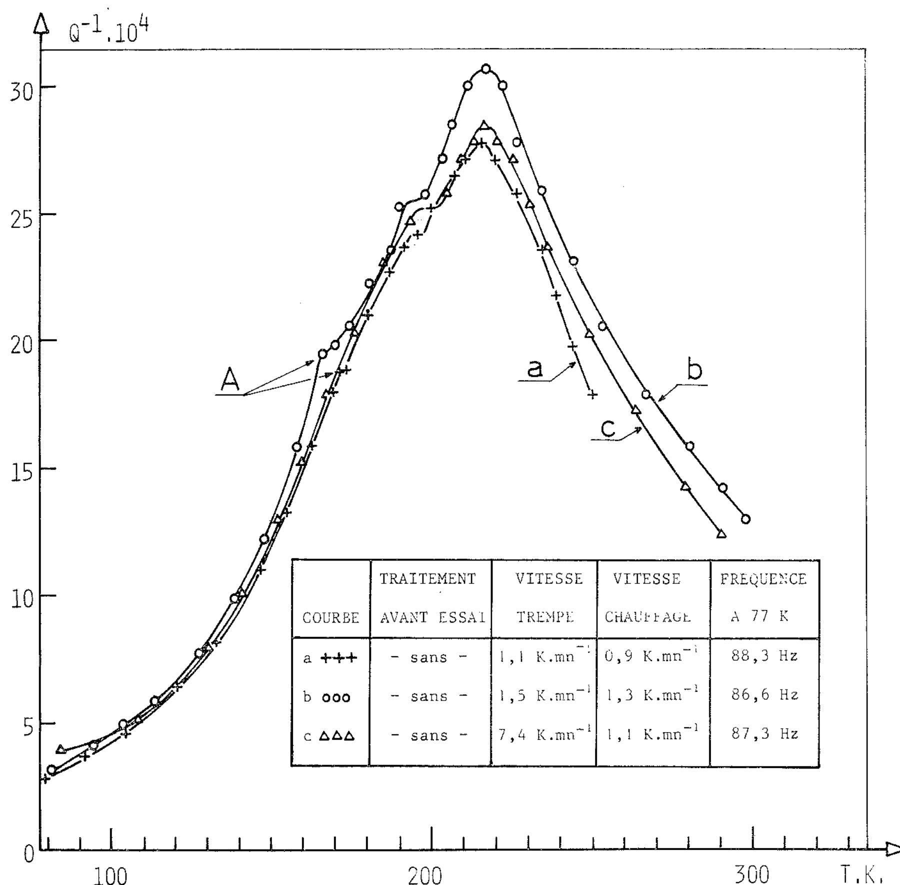



| COURBE (MAXI) | TRAITEMENT AVANT ESSAI | VITESSE TREMPE | VITESSE CHAUFFAGE | FREQUENCE à 77 K |
|---|---|---|---|---|
| a +++ | 3 h à 873 K sous $10^{-2}$ Torr | 8 K.mn$^{-1}$ | 2,5 K.mn$^{-1}$ | 81,2 Hz |
| b (□) | | 8 K.mn$^{-1}$ | 2 K.mn$^{-1}$ | 68,3 Hz |
| c (✱) | | 8 K.mn$^{-1}$ | 1 K.mn$^{-1}$ | 78 Hz |
| d ooo | | 10 K.mn$^{-1}$ | 0,8 K.mn$^{-1}$ | 75,5 Hz |
| e ΔΔΔ | | 8 K.mn$^{-1}$ | 0,6 K.mn$^{-1}$ | 82,3 Hz |

Fig. 1. — Variations de $Q^{-1}$ en fonction de T pour différentes vitesses de chauffage.

La figure 2 montre qu'une modification de la vitesse de refroidissement présente un effet moindre que celle de la vitesse de chauffage vis-à-vis de l'intensité du pic, la température du maximum étant ici constante et de 215 K en accord avec des résultats précédents ([5]). Nous pouvons remarquer sur les courbes *a* et *b* (dépouillement sur machine) la présence d'une anomalie de faible intensité notée A sur la partie ascendante de l'évolution. L'origine de cette anomalie n'a pas été encore précisée mais elle ne semble pas en relation avec la vitesse de trempe [([9]), *fig.* 4, courbe *b*].

Une variation de la fréquence d'essai (résultant d'une modification de la longueur de l'éprouvette), entre 75,5 et 392 Hz n'affecte pas la position en température du pic (*fig.* 3) mais par contre l'amplitude du maximum décroit pour une élévation de la fréquence. L'épaulement précédant le pic se déplace vers les températures supérieures lorsque




| COURBE | TRAITEMENT AVANT ESSAI | VITESSE TREMPE | VITESSE CHAUFFAGE | FREQUENCE A 77 K |
|---|---|---|---|---|
| a +++ | - sans - | 1,1 K.mn$^{-1}$ | 0,9 K.mn$^{-1}$ | 88,3 Hz |
| b ooo | - sans - | 1,5 K.mn$^{-1}$ | 1,3 K.mn$^{-1}$ | 86,6 Hz |
| c ΔΔΔ | - sans - | 7,4 K.mn$^{-1}$ | 1,1 K.mn$^{-1}$ | 87,3 Hz |

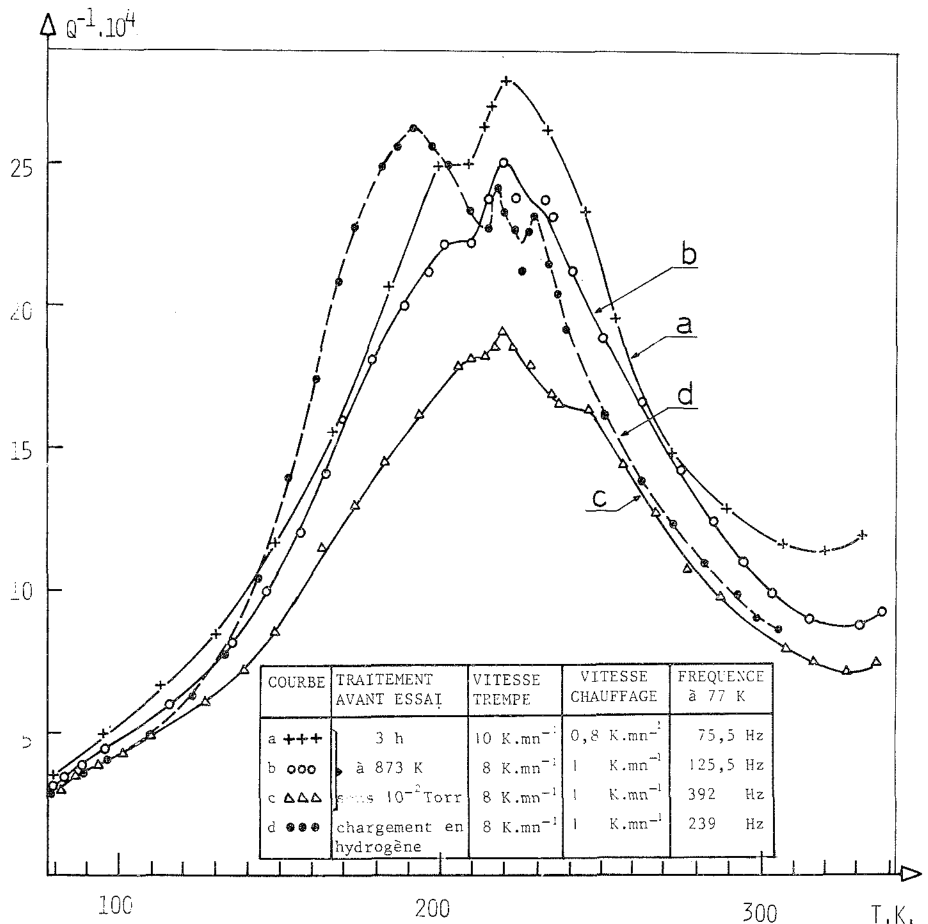
Fig. 2. — Variations de $Q^{-1}$ en fonction de T pour différentes vitesses de refroidissement.

la fréquence augmente ([2]) et il apparaît après ce dernier un second épaulement (courbes *b* et *c*) également sensible à une variation de la fréquence. Ces épaulements apparaissent comme de véritables pics en présence d'hydrogène dans les échantillons (courbe *d*). Cette éprouvette contient $8.10^{-6}$ (en poids) d'hydrogène introduit à l'état austénitique à l'ambiante par chargement cathodique dans une solution HCL (1,2 N) $N_2H_4$ (0,1 N) en présence de poison $CS_2$, sous une densité de courant de 10 mA.cm$^{-2}$.

Interprétation des résultats. — La modification du champ de contrainte élastique dans le cas de la martensite récemment trempée à bas $M_s$ est due au mouvement des dislocations libres sous l'effet des contraintes résiduelles et hétérogènes de trempe ([4]).

Le maximum apparaissant à 215-218 K a déjà été interprété ([2]) comme un réarrangement de type Snoek du carbone entraînant un blocage des dislocations suivant un effet

comparable à celui décrit par Schoeck et Seeger ([10]) et Eshelby ([11]). Avec une élévation de la vitesse de chauffage cet effet doit être plus prononcé car il correspond à un plus grand nombre de rencontres possibles entre dislocations et carbone, pour une température et un intervalle de temps donnés. Ce fait se manifeste uniquement dans le domaine de températures à l'intérieur duquel ce réarrangement de type Snoek est possible c'est




| COURBE | TRAITEMENT AVANT ESSAI | VITESSE TREMPE | VITESSE CHAUFFAGE | FREQUENCE à 77 K |
|---|---|---|---|---|
| a +++ | 3 h | 10 $K.mn^{-1}$ | 0,8 $K.mn^{-1}$ | 75,5 Hz |
| b ooo | à 873 K | 8 $K.mn^{-1}$ | 1 $K.mn^{-1}$ | 125,5 Hz |
| c ΔΔΔ | sous $10^{-2}$ Torr | 8 $K.mn^{-1}$ | 1 $K.mn^{-1}$ | 392 Hz |
| d ●●● | chargement en hydrogène | 8 $K.mn^{-1}$ | 1 $K.mn^{-1}$ | 239 Hz |

Fig. 3. — Variations de $Q^{-1}$ en fonction de T pour différentes fréquences et concentrations en hydrogène.

à-dire, d'après les résultats de la figure 1, à partir d'une température de l'ordre de 160 K, comme l'avait montré Guiu ([12]) par une méthode différente. Les écarts entre les courbes de la figure 1 sont d'autant plus importants que l'on se rapproche de leurs maximums. Par contre, l'effet de la vitesse de trempe (*fig.* 2) est beaucoup plus faible car la quantité de martensite, formée dans le domaine de températures correspondant à l'effet du type Snoek et pour la température $M_s$ envisagée, reste insuffisante pour provoquer un phénomène d'autorevenu. Ceci est en accord avec des résultats précédents ([5]) qui ont montré qu'une variation de $M_s$ de 18 K (entre 213 et 231 K) n'entraîne aucune modification de la hauteur et de la température du pic tandis qu'une élévation importante de $M_s$ pro-

voque un déplacement de celle-ci, même pour la vitesse de trempe de $10\,K.mn^{-1}$. Par ailleurs, pour une température et une vitesse de chauffage données et pendant l'intervalle de temps correspondant à la période de mesure, nous pouvons considérer l'intensité du réarrangement comme constante. De plus, dans le cas de ce dernier, la valeur de l'amortissement intérieur traduit l'importance d'un phénomène que l'expérimentateur ne provoque pas mais se contente de suivre dans son évolution. Dès lors, il est logique de constater pour une température donnée, tous les autres paramètres étant conservés constants, une diminution de l'amortissement intérieur $Q^{-1}$ lorsque la fréquence augmente, ce dernier mesurant une variation relative d'énergie dissipée par cycle. La température constante du maximum semble, de plus, indiquer que ce réarrangement fait appel à un mécanisme vis-à-vis duquel l'activation thermique est négligeable.

CONCLUSION. — Les expériences effectuées par différents chercheurs au voisinage de la température ambiante les ont amenés à affecter une énergie d'activation aux phénomènes mis en jeu après transformation martensitique à basse température. L'ensemble de nos résultats ainsi que les différentes valeurs obtenues [14 à 20 $kcal.mole^{-1}$ ([3])] nous inclinent à penser qu'une telle énergie d'activation ne peut être qu'apparente. En effet cette dernière pourrait traduire la contribution de deux phénomènes qui peuvent se superposer :

— un réarrangement de type Snoek pour lequel l'énergie d'activation est très faible comme il a été montré précédemment;

— un vieillissement dont l'énergie d'activation correspond à celle de la diffusion volumique du carbone dans la martensite.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

([1]) G. V. KURDJUMOV, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 64, 1967, p. 99 et 67, 1970, p. 755.
([2]) E. CONOFAGOS, L. HYSPECKA, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 35.
([3]) Y. BERTIN, J. PARISOT et J. de FOUQUET, *Scripta Mét.*, 7, 1973, p. 769.
([4]) E. CONOFAGOS, L. HYSPECKA, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 480.
([5]) M. CARRARD, L. HYSPECKA, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 445.
([6]) M. G. ULITCHNY et R. GIBALA, *Mét. Trans.*, 4, 1973, p. 497.
([7]) M. CARRARD, *Thèse Docteur de 3e cycle*, Orsay, 1974.
([8]) E. CONOFAGOS, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Congrès « Hydrogène dans les métaux »*, I, Paris 1972, p. 97.
([9]) M. CARRARD, L. HYSPECKA, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 71, 1974, p. 145.
([10]) G. SCHOECK et A. SEEGER, *Act. Mét.*, 7, 1959, p. 469.
([11]) J. D. ESHELBY, *Phil. Mag.*, 6, 1961, p. 953.
([12]) F. FUIU, *Phil. Mag.*, 21, 1970, p. 365.

*Institut de Physique et Métallurgie,*
*École Centrale des Arts et Manufactures,*
*92290 Châtenay-Malabry*

et

*Institut de Physique des Usines VZKG,*
*Ostrava, Tchécoslovaquie.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une équation transcendante liant d'une manière très générale la viscosité relative à la variable réduite de concentration.* Note (*) de M^me^ **Anne-Marie Meffroy-Biget**, présentée par M. Georges Champetier.

En utilisant des fonctions et variables sans dimension, nous avons trouvé la forme générale reliant la viscosité relative $y = \eta/\eta_0$ à la variable réduite de concentration $x = |\eta|\, c$ ($|\eta|$ viscosité intrinsèque) :

$$y = a + x\ e^{mx + px^2 + b(y-1)}.$$

— Le cas particulier $a = 1$ ($p$ et $b$ nuls) est l'équation dite de Martin [(1), (2)] sous sa forme réduite.

— La constante rhéologique est alors égale à la somme $(m + b)$ faisant apparaître deux causes comme le laissait apparaître Huggins (5) dans sa théorie.

1. La détermination de la viscosité intrinsèque $|\eta|$ [limite de la viscosité réduite $((\eta - \eta_0)/\eta_0\, c)$ quand la concentration $c$ du polymère tend vers zéro] est très importante. Mise en évidence en 1913 par Baker (3), elle a fait depuis lors l'objet de nombreux travaux [(4), (5), (6)]. L'étude comparative de ces travaux est délicate car les variables utilisées diffèrent d'un auteur à l'autre : viscosité relative $\eta/\eta_0 = \eta_r$ ($\eta$ et $\eta_0$ viscosités respectives de la solution et du solvant pris dans les mêmes conditions); viscosité spécifique $\eta_y = (\eta/\eta_0) - 1 = \eta_r - 1$.

Pour faciliter la comparaison des équations obtenues par chaque auteur et, d'autre part, pour permettre une meilleure détermination de $|\eta|$, nous proposons une forme générale d'équation à laquelle semblent se rattacher la plupart des équations obtenues par les divers auteurs [(7), (8), (9)] et nous utilisons des fonctions et des variables sans dimension. L'équation que nous considérons est

$$y = a + x\ e^{mx + px^2}\, e^{b(y-1)}, \tag{1}$$

avec $y = \eta_r$, $x = |\eta|\, c$ = variable réduite de concentration; $a$, $m$, $p$, $b$ étant des quantités constantes. Le sujet étant très vaste et dépassant le cadre d'une Note, nous ne traiterons à titre d'exemple que le cas où $a = 1$. On pose $y - 1 = \eta_r - 1 = \mathrm{Y}$, d'où il résulte que (1, s'écrit :

$$\mathrm{Y} = x\ e^{mx + px^2}\, e^{b\mathrm{Y}}. \tag{2}$$

2. Nous comparons (2) tour à tour à l'équation de Baker (3) qui s'écrit, en variables réduites :

$$\mathrm{Y} = \left(1 + \frac{x}{k_\mathrm{B}}\right)^{k_\mathrm{B}} - 1 \tag{3}$$

et à celle de Huggins (5), ou plus précisément de Fikenstein (4), Huggins - Schultz-Black (6)) qui s'écrit en variables réduites :

$$\mathrm{Y} = \frac{x}{1 - k'\, x}. \tag{4}$$

Cette comparaison n'est pratiquement possible que si Y est exprimé par un développement en série entière suivant les puissances de $x$. Ce développement est immédiat pour (3) et (4). Celui de (2) résulte de la résolution de cette équation transcendante en Y par la méthode du retour des suites de Laplace-Lagrange. Tous calculs faits, (2) s'écrit, si on s'arrête au terme en $x^4$, ce qui permet d'utiliser l'équation jusqu'à des concentrations dépassant 5 % :

$$(5)\qquad \mathrm{Y} \simeq x \left| 1+(m+b)x+\left(p+\frac{m^2}{2}+2mb+\frac{3}{2}b^2\right)x^2 + \left(pm+\frac{m^3}{6}+2(p+m^2)b+\frac{9}{2}mb^2+\frac{8}{3}b^3\right)x^3 \right|.$$

Dans les mêmes conditions, l'équation de Huggins s'écrit :

$$(6)\qquad \mathrm{Y} \simeq x \left| 1+b'x+b'^2x^2+k'^3x^3 \right|$$

et celle de Baker :

$$(7)\qquad \mathrm{Y} \simeq x \left| 1+\frac{1}{2}\,\frac{k_\mathrm{B}-1}{k_\mathrm{B}}x+\frac{1}{6}\,\frac{(k_\mathrm{B}-1)(k_\mathrm{B}-2)}{k_\mathrm{B}}x^2+\frac{1}{24}\,\frac{(k_\mathrm{B}-1)(k_\mathrm{B}-2)(k_\mathrm{B}-3)}{k_\mathrm{B}^3}x^3 \right|.$$

Sous ces formes, il est possible d'expliciter les coefficients $m$, $p$, $b$ en fonction soit de $k'$, soit de $k_\mathrm{B}$. On a le tableau ci-dessous :

TABLEAU

| | $k_\mathrm{B}$ | $k_\mathrm{B} \to \infty$ | $k'$ |
|---|---|---|---|
| $m$ .... | $\frac{3k_\mathrm{B}-1}{4k_\mathrm{B}}-\frac{(k_\mathrm{B}-1)^2}{4k_\mathrm{B}(k_\mathrm{B}-2)}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{2}{3}k'$ |
| $b$..... | $\frac{(k_\mathrm{B}-1)^2}{4k_\mathrm{B}(k_\mathrm{B}-1)}-\frac{k_\mathrm{B}+1}{4k_\mathrm{B}}$ | 0 | $\frac{1}{3}k'$ |
| $p$..... | $\frac{(k_\mathrm{B}^2-4k_\mathrm{B}+1)(k_\mathrm{B}-1)}{24k_\mathrm{B}^2(k_\mathrm{B}-2)}$ | $\frac{1}{24}$ | $\frac{1}{6}k'^2$ |

L'équation de A. F. Martin ([2]) qui, sous sa forme réduite, s'écrit :

$$\mathrm{Y} = x\, e^{\mathrm{K}mx}$$

est alors identique à celle de G. de Jong :

$$\mathrm{Y} = x\, e^{(\mathrm{K}'j/\mathrm{K}j)x}.$$

Elles apparaissent toutes deux comme un cas particulier de l'équation que nous proposons, à savoir le cas où $b$ et $p$ seraient nuls ou très petits devant $m$.

3. En résumé, l'équation

$$\mathrm{Y} = x\, e^{mx+px^2}\, e^{b\mathrm{Y}},$$

transcendante en Y et qui sous sa forme physique s'écrit :

$$U = |\eta| \,.\, \mathrm{Exp}(m\,|\eta|\,c + p\,|\eta|^2\,c^2 + b\,U\,c),$$

$$\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0\,c} = \left|\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}\right| \frac{|\eta|}{x} = Y\frac{|\eta|}{x},$$

permet :

1° d'obtenir un plus grand domaine de son champ d'utilisation ($c > 5\,\%$);

2° de calculer $|\eta|$ après programmation préalable et de le comparer au $|\eta|$ extrapolé;

3° de mettre en évidence, à partir d'un développement ne se limitant pas au premier terme, les diverses équations proposées;

4° de dédoubler le coefficient global $k'$ de Huggins — ou $1/2.\,(k_B-1)/k_B$ — en deux paramètres dont l'un — $m$ — est propre au polymère et dont l'autre — $b$ — est dû aux mécanismes viscosimétriques et aux lois liées à leurs modifications sous l'action de la variable concentration.

Nous donnerons par ailleurs le programme de mesures ([10]), les détails du calcul, et nous montrerons que la comparaison ne s'arrête pas à quelques exemples mais que cette forme générale englobe les diverses équations proposées au cours de ces dix dernières années [([11]), ([12])].

(*) Séance du 13 novembre 1974.


(1) H. G. DE JONG, H. R. KRUYT et W. LENS, *Kolloid. Beikefte*, 36, 1932, p. 429.

(2) A. F. MARTIN, Memphis Meeting of the American Chemical Society, avril 1942.

(3) F. BAKER, *J. Chem. Soc.* (London), 103, 1913, p. 1653-1675.

(4) H. FIKENTSCHER et H. MARK, *Kolloid-Z*, 49, 1930, p. 135.

(5) M. H. HUGGINS, (*a*) *J. Phys. Chem.*, 42, 1938, p. 911; (*b*) *ibid.*, 43, 1938, p. 439; (*c*) *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2716-2718.

(6) G. V. SCHULTZ et F. BLASCHKE, (*a*) *J. Prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 130-135; (*b*) *ibid.*, 159, 1941 p. 146-154.

(7) W. HELLER, *J. Colloid Sc.*, 9, 1954, p. 547-572.

(8) F. W. IBRAHIM, (*a*) *Polym. Sci.*, B, 2, 1964, p. 441-442; (*b*) *ibid.*, A, 3, 1965, p. 469.

(9) W. R. MOORE, *Progress in Polymer Science* (A. D. JENKINS Ed.), Pergamon Press, I, 1967, p. 3-43.

(10) MEFFROY-BIGET et LE PRINCE (en cours).

(11) O. F. SOLOMON et R. S. GOTTESMAN, *J. Appl. Polym.*, U. S. A., 12, n° 4, 1968, p. 971-972.

(12) K. J. LINOW et B. PHILIPP, *Plaste und Kautschuk*, 18 Jahzgong-Heft, 10, 1971, p. 721-724.



*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
*Faculté des Sciences et Techniques,*
*Université de Rouen,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Localisation du silicate de calcium hydraté dans les pâtes de laitier granulé.* Note (*) de MM. **Roger Dron**, **Hugues Hornain** et **Philippe Petit**, présentée par M. Jean Wyart.

Grâce à un artifice expérimental consistant en l'insertion d'une lame métallique dans la pâte fraîche, on montre par le couplage du microscope à balayage avec la microsonde électronique que le silicate de calcium hydraté (CSH) se forme par un processus trans-solution.

La présence du silicate de calcium hydraté dans les pâtes de laitier granulé a été reconnue par Nurse et Taylor ([1]) aussi bien que par Sersale et Orsini ([2]). Terrier ([3]) l'a observée par microscopie électronique à balayage à la surface des grains de laitier dans une pâte de ciment au laitier.

La localisation de ce composé est importante pour la compréhension du phénomène de prise. Deux théories s'affrontent à ce sujet :

— Celle de Le Chatelier, fondée sur l'hypothèse d'une dissolution du matériau anhydre dans la phase aqueuse interstitielle, suivie d'une cristallisation d'hydrates à partir de cette phase aqueuse.

— Celle de Michaelis, qui fait appel à une réaction topochimique d'hydratation des grains. Selon cette dernière théorie, le produit hydraté entoure le résidu anhydre et se développe vers l'intérieur par progression du front d'hydratation. La couche hydratée est pseudomorphe du grain originel.

Nous avons montré ([4]) que les aluminates et les alumino-silicates qui apparaissent au cours de l'hydratation du laitier sous activation alcaline relèvent du premier mécanisme. Ils se présentent sous forme de cristaux hexagonaux, extérieurs aux grains, entre lesquels ils établissent des ponts responsables de la cohésion de la pâte hydratée.

Ces formations apparaissent dans les premiers jours de la prise. Lorsque l'hydratation est de plus longue durée (trois à quatre semaines) la microscopie à balayage révèle à la surface des grains une couche uniforme, craquelée par la dessication, et présentant une granulation à l'échelle du micron. Cette matière est très mal cristallisée et ne donne pas de diagrammes de diffraction X exploitables. Terrier, Hornain et Socroun ([5]) l'ont identifiée au silicate de calcium hydraté en déterminant sur des coupes polies sa composition par analyse ponctuelle au moyen de la microsonde électronique. Cet instrument ne permet malheureusement pas, par suite de sa faible profondeur de champ, les investigations sur des fractures brutes de pâte durcie. D'autre part, la pénétration du faisceau d'électrons incident est telle que l'analyse intègre la composition de la matière sous-jacente. Il est donc difficile de procéder à la détermination directe de la composition de la couche recouvrant extérieurement les grains.

Or, si l'hydratation se fait par le processus *trans*-solution (dissolution suivie de recristallisation), cette couche hydratée doit se développer par sa face externe et se déposer sur toute surface libre, qu'il s'agisse des grains ou d'une matière étrangère.

Nous avons donc eu l'idée d'immerger dans la pâte fraiche une lame métallique, que nous avons séparée de la pâte par décollement lorsque la prise fut suffisamment avancée. Nous avons constaté alors qu'elle était recouverte d'un dépôt blanc dans lequel les rayons X révèlaient la présence d'aluminate de calcium hydraté.

L'examen de la lame au microscope électronique à balayage a confirmé l'existence de cristaux hexagonaux lamellaires qui sont la forme habituelle de l'aluminate tétracalcique hydraté, mais on constate qu'il existe d'autre part une couche uniforme et craquelée, en tout point semblable à celle que l'on observe à la surface des grains.

La préparation étant plane et la matière de support (acier ou nickel) étant choisie pour qu'elle n'interfère pas avec les éléments présents, il est possible d'obtenir ainsi les images X de la surface au moyen de la microsonde électronique.

Les clichés que nous présentons ont été obtenus sur une lame d'acier inoxydable immergée dans une pâte fraiche de laitier qu'on a ensuite laissé durcir pendant trois semaines. Cette pâte était obtenue en imprégnant par une solution de soude 1 N des grains de laitier calibrés par tamisage entre 80 et 125 μm. Après avoir été décollée de la pâte durcie, la lame était métallisée au nickel et les mêmes plages étaient observées successivement au microscope électronique à balayage et à la microsonde électronique.

La vue au microscope à balayage (*photo* 1) montre d'une part un cristal plat présentant le faciès hexagonal et d'autre part le dépôt craquelé dont il a été question plus haut. Les images X (*photos* 2 : calcium, 3 : aluminium, 4 : silicium) montrent que le calcium est présent dans les deux types de formation et que l'aluminium est localisé dans le cristal, tandis que le silicium n'est présent que dans le dépôt.

De façon plus précise, nous avons pu déterminer, par mesure de l'intensité des raies d'émission correspondantes, les rapports $CaO/Al_2O_3$ et $CaO/SiO_2$ dans chacun des cas et constater qu'ils étaient respectivement égaux à 4 et 1. Nous avons donc affaire à un aluminate tétracalcique et à un silicate monocalcique, dont on sait par ailleurs qu'ils sont hydratés.

On peut donc conclure que le dépôt n'est autre que du silicate de calcium hydraté, dont la présence sur la lame ne peut s'expliquer que par un transport de matière par l'intermédiaire de la solution. Celui qu'on trouve à la surface des grains et qui, ainsi que nous l'avons dit, a exactement le même aspect, se forme selon toute vraisemblance de la même façon.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) H. F. W. TAYLOR, *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London and New York, I, p. 119.
(2) R. SERSALE et G. ORSINI, *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement*, Tokio, 1968, IV, p. 114.
(3) P. TERRIER, *Cilam informations*, n° 9, 1973, p. 1.
(4) R. DRON et PH. PETIT, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1275.
(5) P. TERRIER, H. HORNAIN et G. SOCROUN, *Rev. Mat. Construction*, n° 3, 1968, p. 109.

*C. E. R. I. L.*,
23, *rue de Cronstadt*,
75015 *Paris*
et
*Laboratoire Central*
*des Ponts et Chaussées*,
*Service de chimie*,
58, *boulevard Lefebvre*,
75015 *Paris*.

# DÉPOT SUR LAME D'ACIER INOXYDABLE (x 700)



Photo 1
Vue au microscope à balayage.

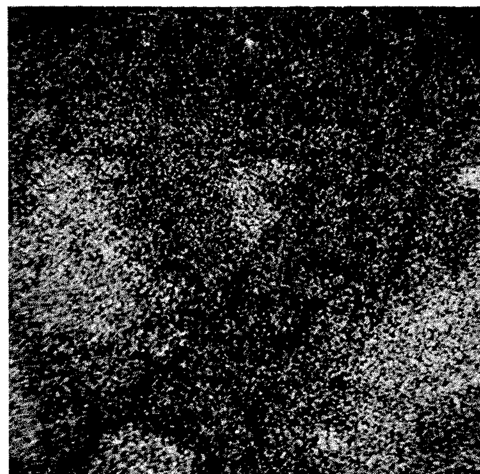


Photo 2
Image X : Calcium

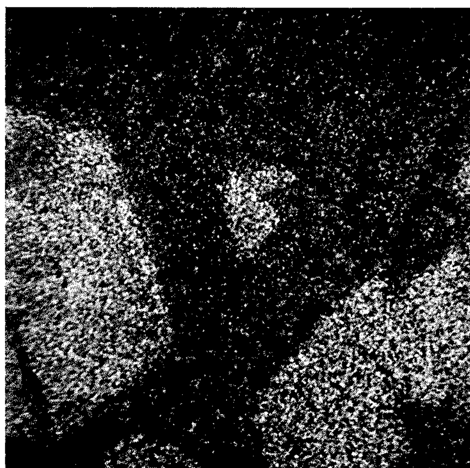


Photo 3
Image X : Aluminium.

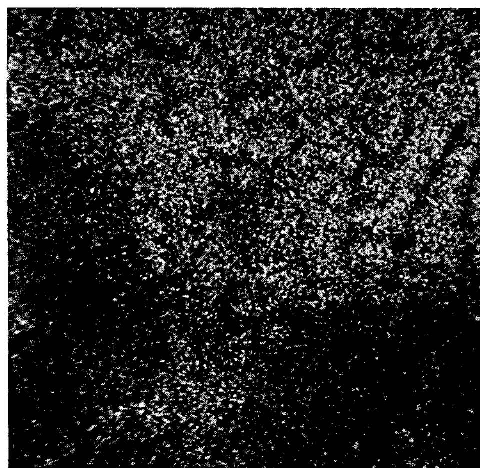


Photo 4
Image X : Silicium.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude par spectrométrie de photoélectrons (ESCA) de l'énergie de liaison des électrons du niobium dans le métal et les oxydes* NbO, $NbO_2$ *et* $Nb_2O_5$. Note (*) de MM. **Roger Caillat**, **Rémy Fontaine**, M[lle] **Lucette Feve** et M[me] **Marie-Joseph Guittet**, présentée par M. Gaston Charlot.

La spectrométrie d'électrons (ESCA) a permis la détermination des énergies de liaison des électrons des atomes de niobium à divers degrés d'oxydation. Les résultats obtenus précisent et complètent les données de la littérature.

Par spectrométrie de photoélectrons nous avons étudié la surface du niobium métallique et de différents oxydes (NbO, $NbO_2$, $Nb_2O_5$).

Niobium métallique. — Les échantillons utilisés sont prélevés dans une tôle d'épaisseur 0,15 cm coulée sous vide. L'analyse indique que la teneur des impuretés courantes est inférieure à 10 millionnièmes; celle du zirconium est inférieure à 100 millionnièmes; celles du tantale et du tungstène à 300 millionnièmes. La microdureté Knoop permet d'affirmer que la teneur en oxygène est inférieure à 200 millionnièmes ([1]) dans la zone superficielle.

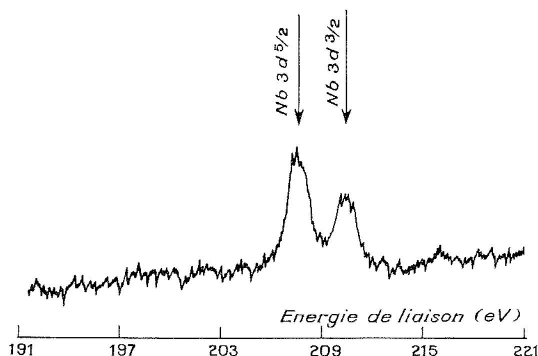



Fig. 1

La figure 1 donne les pics $3\,d^5/^2$ et $3\,d^3/^2$ du spectre d'électrons d'un échantillon de niobium dégraissé puis séché sous vide. Les électrons sont extraits par les photons de la raie $K_\alpha$ de l'aluminium. Les énergies de liaison correspondantes sont respectivement de 207,5 et de 210,3 eV.

La figure 2 représente le doublet obtenu par irradiation dans les mêmes conditions de l'oxyde de niobium $Nb_2O_5$ préparé par oxydation complète du métal à 1 000°C sous oxygène. Les énergies de liaisons sont respectivement de 207,8 et 210,3 eV.

La comparaison des deux spectres permet de conclure que le niobium est normalement recouvert d'une couche de $Nb_2O_5$.

Nous avons étudié l'évolution du spectre « ESCA » de cet échantillon de niobium errodé *in situ* par un faisceau d'ions argon pendant des durées variables.

On observe une déformation du doublet et un déplacement vers les énergies de liaison plus faibles. Au bout de quelques minutes de décapage le spectre se stabilise. Les énergies de liaison sont alors respectivement de 203,6 et 206,2 eV. Ces valeurs diffèrent sensiblement de celles indiquées dans la littérature [(2), (3)], il est vraisemblable que le bombardement ionique assure un décapage particulièrement efficace qui permet d'observer ces valeurs.

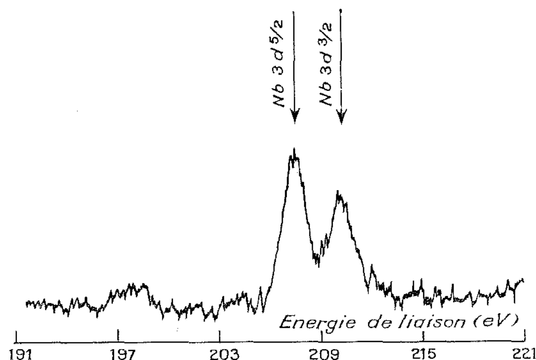



Fig. 2

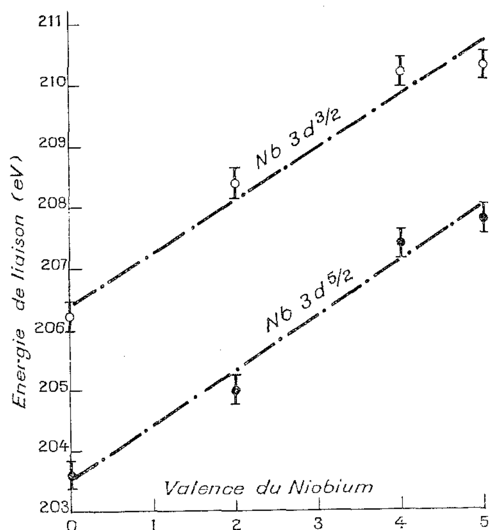



Fig. 3

Oxydes NbO et $NbO_2$. — Ces oxydes ont été préparés par transport en phase vapeur en ampoule scellée (4). Les oxydes obtenus, très bien cristallisés, ont été identifiés par leur spectre de diffraction X. Il s'agit de NbO cubique ($a$ = 4,21 Å) et de $NbO_2$ quadratique ($a$ = 13,71 Å, $c$ = 5,98 Å).

En l'absence de tout traitement superficiel le spectre d'électrons de NbO présente un doublet 3 $d^5/^2$ 3 $d^3/^2$ identique à celui de l'oxyde $Nb_2O_5$.

Après décapage ionique on peut fixer les valeurs des énergies de liaison du doublet relatif à NbO à 205 et 208,4 eV.

Avant tout traitement superficiel, le spectre d'électrons de $NbO_2$ présente un doublet dont les maximums sont 207,4 et 210,2 eV.

Sous l'effet d'un bombardement d'ions argon de quelques minutes le doublet se déforme et s'étend à la fois dans les régions correspondant aux énergies de liaison du doublet de $Nb_2O_5$ et à celles correspondant à des énergies de liaison inférieures à celles du doublet de $NbO_2$.

Nous avons admis que le bombardement ionique de $NbO_2$ réalisé sous vide peut conduire dans la couche de quelques dizaines d'angströms examinée en spectroscopie d'électrons à un équilibre entre $Nb_2O_5$ et un oxyde inférieur [(5), (6), (7)].

Ce point de vue trouve un premier élément de confirmation dans le fait suivant : un échantillon de $NbO_2$, décapé par bombardement ionique, remis en contact avec l'air et réexaminé présente alors le spectre caractéristique de $Nb_2O_5$. L'ensemble des résultats est résumé dans la figure 3 qui présente la position des pics $3\,d^5/^2$ et $3\,d^3/^2$ du niobium en fonction de sa valence.

(*) Séance du 25 novembre 1974.

(1) E. P. Neubauer et H. A. Wilhem, Cités par Gmelin, Nb [$B_I$], p. 18.
(2) K. Siegbahn et coll., *Nova Acta Regial Soc. Scient. Upsal.*, ser. IV, 20, 1967.
(3) T. Novakov et T. H. Geballe, *Sol. State Comm.*, 10, 1972, p. 225-229.
(4) H. Schafer et M. Huesker, *Zeit. An. Allg. Chem.*, 317, 1962, p. 321.
(5) Per Kofstad, *Non-stoichiometry Diffusion an Electrical Conductivity in Binary Metaloxides*, Wiley Interscience, 1972.
(6) C. B. Alcock, S. Zador et B. C. H. Steele, *Proceeding of the British Ceramic Soc.*, juin 1967, n° 8 (*Thermodynamics of Ceramic Systems*).
(7) D. Mollimard, J. Bardolle, D. Simon, C. Perrin et G. Dalibard, *Rev. Phys. Appl.*, 1970, p. 599-608.

*Département de Mesures physiques,*
*I. U. T. d'Orsay*, B. P. n° 23,
91406 *Orsay*.

*Département de Recherche et Analyse,*
*Service d'Études analytiques,*
*C. E. N.*, B. P. n° 6,
92260 *Fontenay-aux-Roses*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement acide de l'oxytétrafluorure d'uranium mis en évidence par la préparation des oxypentafluorouranates VI de potassium et d'ammonium.* Note (*) de MM. **Philippe Joubert** et **Roland Bougon**, présentée par M. Francis Perrin.

L'oxytétrafluorure d'uranium $UOF_4$ est accepteur d'ion fluorure. Cette propriété est mise en évidence par la préparation des oxypentafluorouranates VI de potassium et d'ammonium $KUOF_5$ et $NH_4UOF_5$. Ces complexes contiennent l'ion oxypentafluorouranate VI : $UOF_5^-$ associé au cation, et ils sont isotypes des hexafluorouranates V correspondants. D'après les expériences préliminaires, $UOF_4$ peut également se combiner avec d'autres fluorures alcalins, ou avec le fluorure de nitrosyle. Dans ce dernier cas, les complexes sont instables et l'hexafluorouranate V $NOUF_6$ est produit par la décomposition.

Le comportement acide des oxytétrafluorures de molybdène et de tungstène (1) laissait entrevoir une propriété semblable pour l'oxytétrafluorure d'uranium $UOF_4$. De même, l'analogie possible du point de vue encombrement entre les composés contenant des ions $F^-$ et $O^{2-}$ laissait deviner une similitude entre $UF_5$ et $UOF_4$, donc la possibilité d'obtenir avec $UOF_4$ des composés homologues à ceux qui existent entre $UF_5$ et les donneurs d'ion fluorure, tels les fluorures alcalins, les fluorures de nitrosyle, d'ammonium, etc. [(2) à (6)]. La présente Note a trait à la préparation de deux complexes obtenus à partir de $UOF_4$ : les oxypentafluorouranates VI de potassium et d'ammonium : $KUOF_5$ et $NH_4UOF_5$. Les expériences préliminaires ont montré que $UOF_4$ pouvait très certainement se combiner avec d'autres fluorures alcalins, et ceci a été vérifié dans le cas du césium, mais la présence simultanée dans les produits préparés de complexes pour lesquels le rapport molaire $CsF/UOF_4$ n'est pas uniquement égal à 1 n'a pas permis d'isoler de phase pure. $UOF_4$ réagit également avec le fluorure de nitrosyle, mais comme précédemment la présence simultanée de plusieurs phases de compositions différentes et l'instabilité des produits sont telles qu'elles n'ont pas encore été isolées et caractérisées.

1. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Les transferts des produits sensibles à l'humidité de l'air ambiant sont effectués dans une boîte à gants en atmosphère sèche. Les produits volatils sont transférés par vaporisation ou sublimation et condensation dans une rampe à vide.

$UOF_4$ est préparé selon la méthode décrite par Wilson (7) par hydrolyse ménagée de $UF_6$ en milieu fluorhydrique, FNO est préparé par réaction du fluor sur l'oxyde nitrique. NO, HF, $UF_6$, $NH_4F$ et les fluorures KF et CsF sont de provenances commerciales. KF et CsF sont déshydratés par chauffage à la fusion suivi d'un refroidissement en atmosphère sèche, HF et $UF_6$ sont purifiés par vaporisation et condensation fractionnée.

La réaction entre $UOF_4$ et le fluorure a lieu dans des réactions en « monel » ou en « Kel-F » (polymère du monochlorotrifluoréthylène), le premier type de réacteur est utilisé lorsque des pressions supérieures à quelques bars sont développées (cas du FNO liquide à la température ambiante). Avant réaction ces réacteurs sont dégazés à chaud sous vide puis prétraités au fluor afin d'éliminer les dernières traces d'eau.

La réaction entre FNO liquide et $UOF_4$ a été réalisée par contact des produits à la température ambiante pendant quelques heures. Pour les autres fluorures la lenteur des réactions entre les phases solides, et la stabilité limitée à 230°C (8) de $UOF_4$ rendirent nécessaire l'utilisation d'un milieu réactionnel, HF fut utilisé dans ce but.

HF sous sa forme anhydre est condensé sur le mélange broyé de $UOF_4$ et de fluorure contenu dans le réacteur refroidi par de l'azote liquide. Au cours du réchauffage la solvatation du fluorure se produit, comme elle est très exothermique, la décomposition de $UOF_4$ pourrait se produire, aussi convient-il de ne réchauffer que partiellement le réacteur puis de le retremper dans l'azote liquide, cette opération étant répétée plusieurs fois. Après son retour à la température ambiante, le réacteur est agité pendant quelques heures, HF est ensuite évacué par vaporisation et pompage. Les spectres de diffusion Raman des produits solides contenus dans des capillaires en quartz sont réalisés avec le spectrophotomètre « Coderg » PHo, la source excitatrice est un laser argon-krypton « Spectra-Physics » modèle 164. Les spectres d'absorption infrarouge des produits solides mis entre deux fines plaques d'AgCl comprimées sont réalisés sur le spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 457. Le diagramme Debye et Scherrer des poudres contenues dans des capillaires Lindemann est réalisé avec une chambre « Philips » de 360 mm en utilisant la raie $K_\alpha$ du cuivre (1,5418 Å).

2. Résultats. — *a. Système $KF$-$UOF_4$.* — L'analyse chimique du produit de la réaction entre ces composés donne la composition pondérale suivante (exprimée en pour-cent) : K : 10,07; U : 61,4; F : 23,2; O (par différence) : 5,4. La composition pondérale théorique pour $KUOF_5$ est K : 10,0; U : 61,4; F : 24,5; O : 4,1.

$KUOF_5$ pulvérulent présente un diagramme de diffraction X proche de celui de $KUF_6$. Ce diagramme est indexable dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 8,02 \pm 0,01$ Å, $b = 11,25 \pm 0,02$ Å, $c = 5,55 \pm 0,01$ Å.

Le spectre vibrationnel de $KUOF_5$ présente les fréquences de vibrations suivantes (exprimées en $cm^{-1}$). *Spectre infrarouge* : 815 F, 585 f, 510 ép, 480 m, 425 f (F : intensité forte, m : moyenne, f : faible). De plus une bande large qui n'est vraisemblablement pas une vibration fondamentale est observée à 925 $cm^{-1}$. *Spectre Raman* : les valeurs entre parenthèses donnent les intensités relatives : 814 (4); 598 (ép); 577 (2); 460 (1); 420 (< 1); 315 (10); 302 (ép); 267 (1). Une bande faible à 869 $cm^{-1}$ et d'intensité variable selon les échantillons est vraisemblablement attribuable à la présence initiale ou à la formation dans le faisceau laser d'une faible quantité d'une phase de composition différente de $KUOF_5$, probablement $KU_2O_2F_9$.

Bien que la connaissance du spectre vibrationnel soit insuffisante pour donner une attribution des bandes, il semble que le nombre de vibrations observées n'est pas en désaccord avec une symétrie $C_{4v}$ de l'ion $UOF_5^-$ et que les bandes infrarouge et Raman observées autour de 815 et 580 $cm^{-1}$, soient respectivement attribuables aux vibrations U-O et U-F équatoriale.

*b. Système $NH_4F$-$UOF_4$.* — Un mélange équimolaire des deux composés donne après réaction dans des conditions similaires à celles de la préparation de $KUOF_5$, un diagramme Debye-Scherrer d'une phase isotype de celle de $KUOF_5$. Ce diagramme est indexable dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 8,10 \pm 0,01$ Å; $b = 11,56 \pm 0,02$ Å; $c = 5,62 \pm 0,01$ Å. Le spectre vibrationnel est, mis à part les vibrations du cation, très proche de celui de $KUOF_5$.

*c. Système $CsF$-$UOF_4$.* — Effectuée dans les conditions décrites précédemment, la réaction entre ces deux composés ne donne pas une phase pure. Les diagrammes de diffraction X et les spectres vibrationnels de produits obtenus en partant de concentrations initiales différentes montrent que les solides obtenus pourraient contenir des complexes ayant des rapports molaires $CsF/UOF_4$ égaux à 1/2, 1, 2 ou 3.

*d. Système FNO-$UOF_4$.* — Une réaction se produit entre les deux composés et en utilisant un excès de FNO, on ne retrouve plus dans le solide final les vibrations caractéristiques de $UOF_4$, et la vibration $NO^+$ apparaît. Cependant le produit n'est pas constitué d'une phase pure et se décompose dans le faisceau laser, ou dans le capillaire utilisé en diffraction X. La décomposition produit un solide identifié comme étant $NOUF_6$.

*En conclusion*, $UOF_4$ se comporte donc bien comme un accepteur d'ion fluorure et cette propriété est mise en évidence par la formation des complexes $KUOF_5$ et $NH_4UOF_5$. De plus il apparaît que $UOF_4$ et les donneurs d'ions fluorures tels les fluorures alcalins de nitrosyle ou d'ammonium peuvent vraisemblablement réagir aussi dans des proportions différentes de 1/1. L'utilisation d'un milieu réactionnel approprié aux différents systèmes est probablement nécessaire à l'isolement des phases pures.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) R. Bougon, T. Bui-Huy et P. Charpin, Soumis pour publication à la revue *Inorganic Chemistry*.
(2) L. B. Asprey et R. A. Pennemann, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 727.
(3) R. A. Pennemann, G. D. Sturgeon et L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 126.
(4) G. D. Sturgeon, R. A. Pennemann, F. H. Kruse et L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 748.
(5) R. Bougon et P. Plurien, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4217.
(6) B. Frlec et H. H. Hymann, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 2233.
(7) P. W. Wilson, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1241.
(8) P. W. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1974, p. 303.

*CEA, Division de Chimie,*
*Département de Génie isotopique,*
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette*
et
*Université de Limoges,*
*Laboratoire de Chimie minérale B,*
123, *rue Albert-Thomas,*
87000 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trifluorure de bore sur l'anhydride nitrique : mise en évidence d'un nouveau sel de nitryle* $(NO_2)_2[(BF_3)_2O]$. Note (*) de MM. **Jean-François Herzog**, **Bernard Bonnet** et **Guy Mascherpa**, présentée par M. Fernand Gallais.

Ce sel est obtenu par barbotage du trifluorure de bore dans une solution anhydride nitrique-tétrachlorure de carbone à $-15°C$, ou encore par contact direct, en l'absence de tout solvant, et à la même température. La stœchiométrie 2 $BF_3$, $N_2O_5$ est établie par analyse chimique. L'analyse vibrationnelle du composé montre que c'est en fait le sel de nitryle $(NO_2)_2$ $[(BF_3)_2O]$.

La réaction du trifluorure de bore et de l'anhydride nitrique est controversée. On sait, depuis les travaux de Bachman et Dever (1), que le produit de la réaction est un excellent agent nitrant, mais la stœchiométrie et la nature du composé d'addition formé n'ont pas pu être déterminées avec certitude. Pour Schmeisser (2) le produit formé est le composé

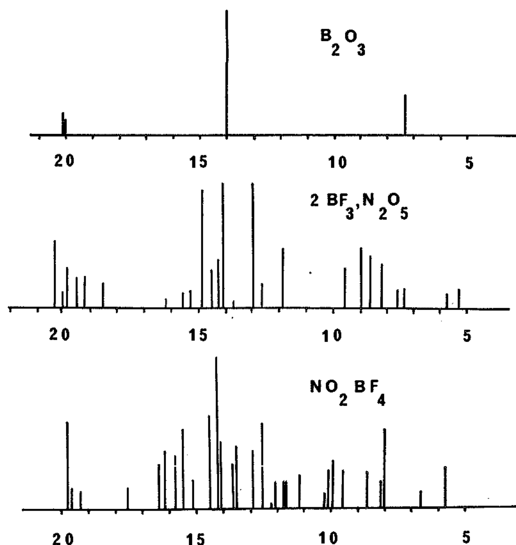
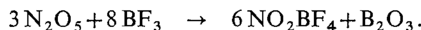



Fig. 1

$BF_3$, $N_2O_5$ dont la structure ionique serait d'après Bachman (1) et Sprague (2) $(NO_2)^+$ $(F_3B \leftarrow O-NO_2)^-$. Cependant Olah et coll. (3) n'ont pas pu mettre en évidence cet anion complexe; le produit de la réaction serait un mélange de tétrafluoroborate de nitryle et de $B_2O_3$ et ils écrivent la réaction



$$3\,N_2O_5+8\,BF_3 \rightarrow 6\,NO_2BF_4+B_2O_3.$$

Plus récemment, dans sa thèse, Vast (4) signale que selon le protocole opératoire proposé par Olah (*loc. cit.*) on aboutit à l'obtention d'un produit blanc très hygroscopique dont les propriétés et l'analyse chimique ne permettent pas de conclure à l'existence de $NO_2BF_4$.

Nous avons donc repris l'étude du système $BF_3$-$N_2O_5$ afin de déterminer par analyse chimique puis par spectroscopie et diffraction X la nature des produits de la réaction.

— Réaction dans le tétrachlorure de carbone : en faisant barboter du trifluorure de bore dans une solution de $N_2O_5$ dans $CCl_4$ à $-15^{0}C$, il apparaît assez rapidement un précipité au voisinage de la zone où s'effectue la réaction; lorsqu'il n'y a plus absorption de $BF_3$, le solvant est éliminé; on obtient un solide blanc, finement divisé et extrêmement hygroscopique qui doit être conservé à froid et sous pression de $BF_3$ pour éviter toute évolution.

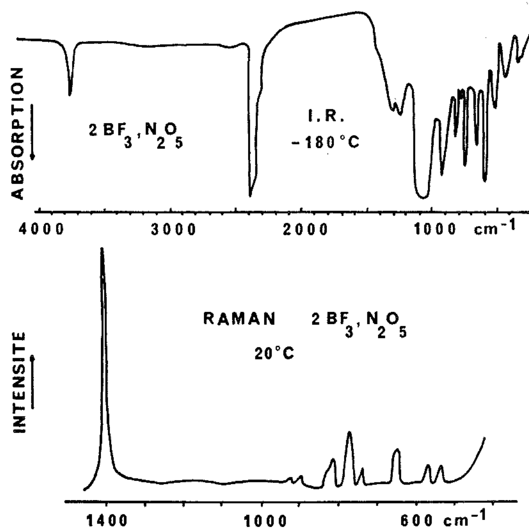


Fig. 2

— En l'absence de solvant : on fait agir directement par contact du trifluorure de bore gazeux sur l'anhydride nitrique solide en vase clos. La réaction est cependant plus lente qu'en solution.

Les résultats analytiques obtenus à partir d'échantillons provenant des deux méthodes sont concordantes à la précision des dosages. Ils sont de préférence compatibles avec une stœchiométrie $2\,BF_3$, $N_2O_5$ (tableau) bien qu'il ne soit pas possible de rejeter les conclusions d'Olah et coll.

TABLEAU

| | | B | F | N | O |
|---|---|---|---|---|---|
| % poids mesuré | | 8,5 | 46,9 | 11,6 | 33,0 |
| % théorique | $BF_3$, $N_2O_5$ | 6,14 | 32,41 | 15,93 | 45,50 |
| | $2\,BF_3$, $N_2O_5$ | 8,87 | 46,78 | 11,49 | 32,83 |
| | $8\,BF_3 + 3\,N_2O_5$ | 9,98 | 52,62 | 9,69 | 27,69 |

La comparaison des diffractogrammes sur poudre des produits obtenus en présence de $CCl_4$ et en l'absence de solvant montre que dans les deux cas on a affaire à la même réaction; cependant $B_2O_3$ et $NO_2^+BF_4^-$ ne sont pas les produits finaux de celle-ci contrairement aux conclusions des auteurs précédents (*fig.* 1).

Les spectres de vibration infrarouge et Raman sont représentés sur la figure 2. Ils montrent de façon certaine l'absence de l'ion nitrate et la présence de l'ion nitryle $NO_2^+$ justifiant les propriétés nitrantes du produit. La structure non linéaire de $NO_2^+$ dans l'état solide est caractérisée par l'existence de trois vibrations fondamentales actives en infrarouge et en Raman auxquelles s'ajoute la combinaison $(\nu_1+\nu_3)$ très caractéristique. Sur le spectre infrarouge elles apparaissent respectivement à 1 410 $cm^{-1}$ pour la vibration totalement symétrique $\nu_1$ (1 408 $cm^{-1}$ sur le spectre Raman), à 524 et 2 386 $cm^{-1}$ pour

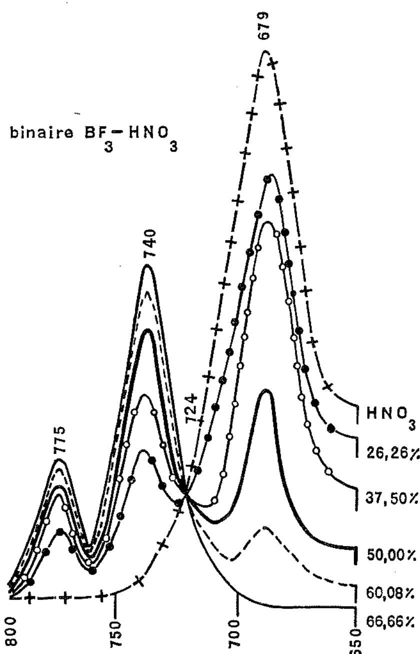
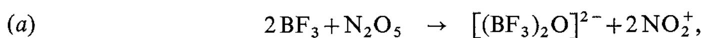



Fig. 3

les vibrations $\nu_2$ et $\nu_3$. La combinaison $\nu_1+\nu_3$ est observée sous forme d'une bande fine et d'intensité moyenne à 3 760 $cm^{-1}$.

Compte tenu de la stœchiométrie 2-1 de la réaction entre $BF_3$ et $N_2O_5$ et de la formation de l'ion nitryle, l'absence à 888 $cm^{-1}$ de la bande caractéristique de la vibration totalement symétrique de $BF_3$ libre montre que la réaction est totale et que nous sommes en présence d'un groupement $BF_3$ complexé.

Il est donc possible d'envisager la réaction suivante :



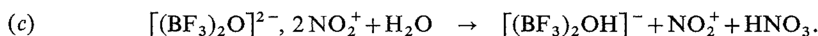
$$(a) \qquad 2\,BF_3+N_2O_5 \rightarrow [(BF_3)_2O]^{2-}+2\,NO_2^+,$$

à rapprocher d'une autre réaction réalisée au laboratoire [5] :



$$(b) \qquad 2\,BF_3+HNO_3 \rightarrow [(BF_3)_2OH]^-+NO_2^+.$$

Par ailleurs, il est possible de montrer que le produit de la réaction (*a*) réagit quantitativement sur l'eau selon la réaction (*c*) suivante :



$$(c) \qquad [(BF_3)_2O]^{2-},\, 2\,NO_2^++H_2O \rightarrow [(BF_3)_2OH]^-+NO_2^++HNO_3.$$

En effet, sur la figure 3 le spectre Raman quantitatif du produit de cette dernière réaction s'inscrit parfaitement dans la série des spectres obtenus à partir d'échantillons du binaire $BF_3-HNO_3$ précédemment étudié au laboratoire [5], à la composition 50 % en mole de $BF_3$, c'est-à-dire pour un mélange équimoléculaire de $HNO_3$ et de $[(BF_3)_2OH]^-NO_2^+$. Il n'est donc pas surprenant de trouver de fortes analogies entre les spectres de vibration des produits des réactions (*a*) et (*b*). Leur comparaison permet d'attribuer pour l'anion complexe $[(BF_3)_2O]^{2-}$ les fréquences caractéristiques du pont B–O–B à 575 $cm^{-1}$ en infrarouge (très faible à 582 $cm^{-1}$ en Raman) pour la vibration antisymétrique et à 440 $cm^{-1}$ pour la vibration symétrique. Ces deux valeurs sont très voisines de celles obtenues pour l'anion ponté B–OH–B à 585 et 445 $cm^{-1}$ dans $[(BF_3)_2OH]^-$ [6].

(*) Séance du 16 décembre 1974.


(1) G. B. Bachman et J. L. Dever, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, p. 5871.

(2) R. W. Sprague, A. B. Garret et H. H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1059.

(3) G. A. Olah, J. C. Evans, H. W. Rinn et S. J. Kuhn, *Inorg. Chem.*, 3, n° 6, 1964, p. 857.

(4) P. Vast, *Thèse*, Lille, 1969.

(5) R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4493.

(6) R. Fourcade, *Thèse*, Montpellier, 1971.



*Laboratoire des Acides minéraux*
*associé au C. N. R. S.,*
*Université des Sciences et Techniques*
*du Languedoc,*
*place Eugène-Bataillon,*
34000 *Montpellier.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Attribution par RMN des configurations* thréo *et* érythro *du méthyl-*2 *phényl-*3 *butanal.* Note (*) de MM. **Jean-Richard Llinas** et **Richard Lai**, présentée par M. Georges Champetier.

L'attribution des configurations *thréo* et *érythro* aux diastéréoisomères du méthyl-2 phényl-3 butanal, résultant de l'hydroformylation des phényl-2 butènes-2 -(E) et -(Z), a pu être réalisée sur la base des données RMN. Les résultats obtenus permettent d'établir que la stéréochimie de l'addition, lors de la réaction d'hydroformylation catalysée par les rhodiumcarbonyles, est de type *cis*.

L'hydroformylation des phényl-2 butènes-2-(E) et -(Z), catalysée par le rhodium, conduit à quatre aldéhydes isomères dont deux diastétéoisomères [(1), (2)].

Lorsqu'on effectue la réaction à 120°C, on obtient la distribution reportée dans le tableau I. Les résultats obtenus montrent que le degré de stéréospécificité et la répartition des phényl-3 et -4 pentanals, sont liés à la géométrie de l'oléfine de départ. Il apparaît également que le degré de stéréospécificité est suffisant pour pouvoir déterminer la stéréochimie de la réaction, ce qui était un des buts de notre étude. Il fallait pour cela attribuer les configurations *thréo* et *érythro* des deux diastéréoisomères du méthyl-2 phényl-3 butanal.

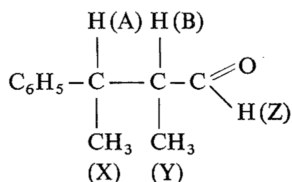
TABLEAU I

| | Distribution des aldéhydes (moles %) (*) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_6H_5$-CH(CH$_3$)—CH(CH$_3$)-CHO | | $C_6H_5$-CH($C_2H_5$)-$CH_2$-CHO | $C_6H_5$-CH(CH$_3$)-$(CH_2)_2$-CHO |
| Oléfine | *érythro* | *thréo* | | |
| $C_6H_5$(CH$_3$)C=C(H)CH$_3$ (E) ..... | 7,4 | 14,2 | 41,8 | 25,6 |
| $C_6H_5$(CH$_3$)C=C(CH$_3$)H (Z) ..... | 33,9 | 4,4 | 6,8 | 32,9 |

(*) Les différences à 100 % correspondent au phényl-2 butane (2 à 3 % environ) provenant de l'hydrogénation de la double liaison, et à l'oléfine n'ayant pas réagi.

Nous avons pu résoudre ce problème par l'étude des spectres RMN des deux diastéréoisomères, après avoir isolés ceux-ci par chromatographie préparative en phase gazeuse (3), la suite de ce travail ayant permis d'assigner la configuration *erythro* au pic de volume de rétention le plus faible.

ANALYSE DES SPECTRES RMN :



Les spectres ont été enregistrés sur spectromètre « Varian » HA 100, en solution dans $CCl_4$, en présence de TMS comme référence interne.

Les spectres observés sont du type $ABX_3Y_3Z$. Si dans le cas du diastéréoisomère *thréo* une analyse du premier ordre s'est révélée suffisante, nous avons dû effectuer un calcul itératif pour le spectre de l'isomère *érythro*. Le système de neuf spins a pu être traité globalement à l'aide du programme LAME ([4]) adapté dans sa version la plus étendue sur « IBM » 370/145. Nous avons ainsi pu déterminer avec précision les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplages qui sont reportés dans le tableau II.

TABLEAU II

*Résultats des analyses (à ±0,1 Hz)*

| Isomère... | $\nu_A$ (*) | $\nu_B$ | $\nu_X$ | $\nu_Y$ | $\nu_Z$ | $J_{AB}$ (**) | $J_{AX}$ | $J_{BY}$ | $J_{BZ}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Thréo*..... | 309,9 | 249,0 | 125,5 | 102,5 | 947,0 | 7,1 | 7,1 | 7,1 | 1,7 |
| *Erythro*.... | 291,1 | 243,0 | 129,5 | 86,5 | 960,0 | 9,1 | 6,9 | 7,3 | 3,2 |

(*) Déplacements chimiques en hertz, à 100 MHz, par rapport au TMS.
(**) Couplages en hertz.

Pour chaque diastéréoisomère, l'attribution des protons (A) et (B) et, par voie de conséquence, des groupements méthyle géminés est réalisée sans ambiguïté à l'aide du couplage $J_{BZ}$.

Nous avons pu identifier les deux diastéréoisomères *thréo* et *érythro*, à partir des différences observées au niveau du déplacement chimique du groupement méthyle en β du cycle aromatique et du couplage vicinal $J_{AB}$. Pour cela nous avons procédé par analogie avec des composés modèles [([5]), ([6])] et par analyse des populations respectives de chaque conformère en fonction de l'encombrement stérique des substituants impliqués.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Les valeurs observées pour les paramètres RMN de chaque diastéréoisomère sont des valeurs moyennes dues à l'existence de trois rotamères de populations différentes et étroitement liées à la taille des substituants fixés sur les deux carbones asymétriques. Ceci a pour conséquence de rendre très difficile l'établissement de critères absolus d'identification des isomères *thréo* et *érythro* à partir des données RMN et, en particulier, du couplage vicinal $J_{AB}$ [([7]), ([8])].

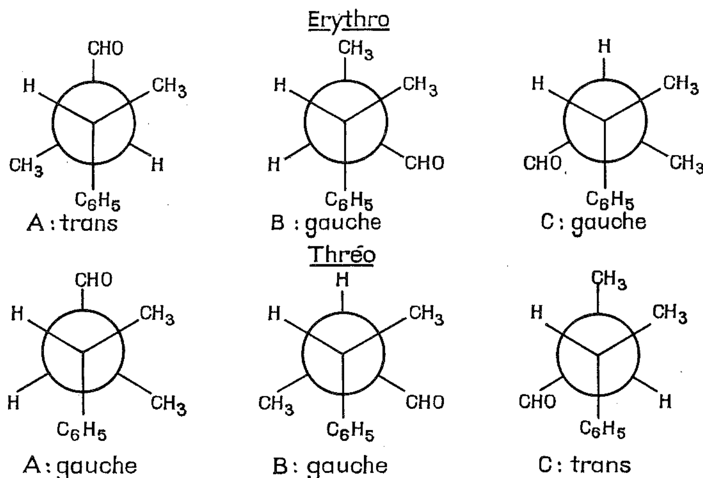
Si l'on représente en projection de Newman les trois rotamères de chaque diastéréo-isomère (*fig.*), dans l'hypothèse où un groupement aldéhyde est plus encombrant qu'un groupement méthyle, on peut s'attendre à ce que le rotamère *trans* soit majoritaire pour l'isomère *érythro*. Pour l'isomère *thréo* le nombre et l'importance des interactions stériques gauches laissent prévoir une répartition égale des populations avec probablement un léger défaut de rotamère B, très encombré stériquement.

Ces hypothèses vont dans le même sens que les observations de Kingsbury ([9]) qui a mis en évidence le fait qu'en configuration *thréo*, les différents rotamères ont souvent des populations respectives plus uniformément réparties qu'en configuration *érythro*.

Ceci nous permet d'attribuer à l'isomère *érythro*, le spectre dans lequel le couplage $J_{AB}$ prend la plus grande valeur ($J_{AB} = 9,1$ Hz) et le groupement $CH_{3(Y)}$ est le plus blindé ($\nu_Y = 86,5$ Hz) par la proximité du noyau aromatique [([8]), ([10])]. Par ailleurs, la

valeur de 7,1 Hz observée pour le couplage $J_{AB}$ dans l'autre isomère correspond bien à une moyenne obtenue sur les formes gauches ($J_g$ = 1-3 Hz) et *trans* ($J_t$ = 10-12 Hz) [([5]), ([7]), ([11]), ([12])], ce qui nous donne des populations très voisines pour les deux rotamères.

L'attribution des configurations *thréo* et *érythro* ainsi réalisée est confirmée par les résultats obtenus précédemment sur les diastéréoisomères du phényl-3 butanol-2 ([5]), et du dichloro-2.3 phényl-3 propanol ([6]), dont la structure est comparable à celle du méthyl-2 phényl-3 butanal.




Ces conclusions nous ont permis de montrer que la stéréochimie de l'addition lors de la réaction d'hydroformylation est de type *cis*, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec $Co_2(CO)_8$ et $HRh(CO)(PPh_3)_3$ [([13]), ([14])] utilisés comme précurseurs catalytiques.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

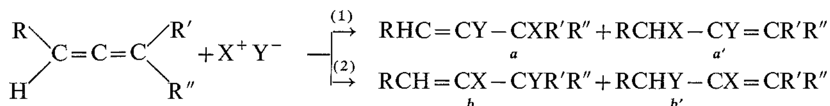
([1]) R. Lai et E. Ucciani, 166*th A. C. S. National Meeting*, Chicago, 27 août 1973.
([2]) R. Lai et E. Ucciani, *Advances in Chemistry Series* (sous presse).
([3]) Chromatographe A 700, colonne de 10'/3/8" remplie de « Chromosorb » W 40-60 imprégné de « Réoplex » 400.
([4]) C. W. Haigh, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 4, 1971, p. 311. Le professeur C. W. Haigh nous a fourni le programme LAME; la Société « Ricard » a mis à notre disposition ses moyens de calcul.
([5]) C. A. Kingsbury et W. B. Thornton, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1000.
([6]) M. C. Cabaleiro, C. J. Cookey, M. D. Johnson, B. E. Swedlund et J. G. Williams, *J. Chem. Soc.*, B, 1968, p. 1026.
([7]) C. A. Kingsbury et D. C. Best, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 6.
([8]) G. H. Schmid, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 3415.
([9]) C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.*, 35 (5), 1970, p. 1319.
([10]) M. Barbieux et R. H. Martin, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2919.
([11]) C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1128.
([12]) C. A. Kingsbury et W. B. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3159.
([13]) A. Rosenthal, *Advan. Carbohydr. Chem.*, 23, 1968, p. 60.
([14]) A. Stefani, G. Consiglio, C. Botteghi et P. Pino, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 6504.

R. L. :
*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
J. R. L. :
*Laboratoire de Chimie organique physique*
*et École Supérieure de Chimie,*
*Université d'Aix-Marseille III,*
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Identification des stéréoisomères résultant de l'addition des acides hypochloreux, chlorhydrique et bromhydrique sur les carbures alléniques di et trisubstitués.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bianchini** et **Émile M. Gaydou**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination du déplacement chimique d'un proton vinylique suivant la méthode de Tobey et Pascual nous a permis d'identifier sans ambiguité la géométrie des chlorhydrines α-éthyléniques résultant de l'addition de l'acide hypochloreux sur les carbures alléniques. En ce qui concerne les produits obtenus par addition des acides chlorhydrique et bromhydrique, nous avons pu identifier sans difficulté les halogénures vinyliques, mais l'interprétation des résultats relatifs aux halogénures allyliques Z et E est plus délicate.

L'addition des réactifs ioniques dissymétriques sur l'enchaînement allénique peut se faire suivant les voies (1) et (2) :

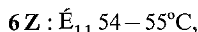


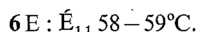

Nous avons constaté en effectuant l'analyse du milieu réactionnel en chromatographie en phase gazeuse et en résonance magnétique nucléaire que chacune des structures *a*, *a'*, *b* et *b'* était constituée par un mélange équimoléculaire d'isomères Z et E, que nous avons pu séparer dans certains cas.

A. Addition de l'acide hypochloreux. — L'addition de l'acide hypochloreux sur les carbures alléniques n'a été que très peu étudiée [(2), (3)]. Nous avons montré (1) que seule la voie (2) conduisant à un mélange de chlorhydrines isomères était possible; les cétones α-chlorées résultant d'une addition inverse [voie (1)] ne se trouvant pas dans le milieu réactionnel.

Nous avons rassemblé dans le tableau I, les caractéristiques RMN des protons de ces chlorhydrines (composés n° **1** à **6**.) Les valeurs calculées des déplacements chimiques des protons vinyliques en utilisant la méthode de Tobey (8) et Pascual (9) sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

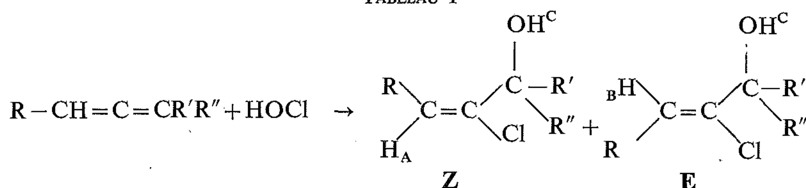
Le composé **6 Z** est l'isomère dont le point d'ébullition est le plus bas (1) :


**6 Z** : $\text{É}_{11}$ 54−55°C,


**6 E** : $\text{É}_{11}$ 58−59°C.

B. Addition des acides chlorhydrique et bromhydrique. — Ces deux hydracides s'additionnent sur les carbures alléniques di et trisubstitués pour conduire suivant le processus 2 à des halogénures allyliques avec des rendements de l'ordre de 60 à 80 % [(4), (5), (6), (7)]. Dans le cas des allènes disubstitués en 1-3 il est possible d'obtenir des halogénures vinyliques suivant le processus 1, mais les rendements ne dépassent jamais 20 % (4).

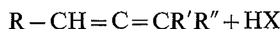
TABLEAU I

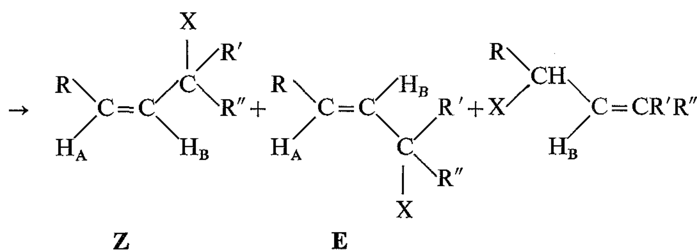



| N° | R | R′ | R″ | δH_A Exp. | δH_A Calc. | δH_B Exp. | δH_B Calc. | δH_C | δR′ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1....... | H | H | $C_2H_5$ | 5,20 (m) | 5,28 | 5,35 (m) | 5,39 | 3,82 (s) | 4,0 (t) J = 6 Hz |
| 2....... | H | H | $nC_3H_7$ | 5,13 (d) | 5,28 | 5,34 (d) | 5,39 | 4,30 (s) | 4,08 (t) J = 6 Hz |
| 3Z...... | $CH_3$ | H | $CH_3$ | 5,62 (q) J = 6 Hz | 5,62 | – | – | 3,36 (s) | 4,75 (q) J = 6,3 Hz |
| 3E...... | $CH_3$ | H | $CH_3$ | – | – | 5,82 (q) J = 6,5 Hz | 5,83 | 3,58 (s) | 4,27 (q) J = 6,3 Hz |
| 4....... | H | $CH_3$ | $CH_3$ | 5,15 (m) | 5,28 | 5,48 (m) | 5,39 | 3,72 (s) | – |
| 5....... | H | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 5,27 (d) | 5,28 | 5,51 (d) | 5,39 | 3,38 (s) | – |
| 6Z...... | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 5,63 (q) J = 7 Hz | 5,62 | – | – | 2,95 (s) | 1,45 (s) |
| 6E...... | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | – | – | 5,92 (q) J = 6,5 Hz | 5,83 | 3,68 (s) | 1,37 (s) |

s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet

TABLEAU II



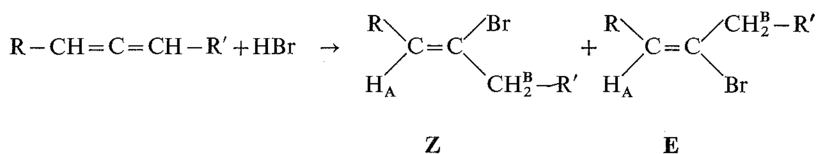




| N° | R | R′ | R″ | X | δH_A AE Calc. | δH_A AZ Calc. | δH_A A Exp. | δH_B BE Calc. | δH_B BZ Calc. | δH_B B Exp. | δR′ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7.. | $CH_3$ | H | $CH_3$ | Br | 5,83 | 5,78 | 5,75 | 5,73 | 5,70 | 5,65 | 4,60 |
| 8.. | $CH_3$ | H | $C_2H_5$ | Br | 5,83 | 5,78 | 5,72 | 5,73 | 5,70 | 5,62 | 4,43 |
| 9.. | $C_2H_5$ | H | $CH_3$ | Br | 5,83 | 5,78 | 5,70 | 5,73 | 5,70 | 5,60 | 4,445 |
| 10.. | $C_2H_5$ | H | $C_2H_5$ | Br | 5,83 | 5,78 | 5,70 | 5,73 | 5,70 | 5,60 | 4,38 |
| 11.. | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | Cl | 5,83 | 5,78 | 5,75 | 5,73 | 5,70 | 5,64 | |
| 12.. | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | Cl | – | – | – | 5,44 | | 5,22 | δ H−C−Cl 4,68 |
| 13.. | $C_2H_5$ | $CH_3$ | $CH_3$ | Cl | 5,83 | 5,78 | 5,77 | 5,73 | 5,70 | 5,66 | |
| 14.. | $C_2H_5$ | $CH_3$ | $CH_3$ | Cl | – | – | – | 5,44 | | 5,28 | δ H−C−Cl 4,48 |
| 15.. | $CH_3$ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | Cl | 5,83 | 5,78 | 5,74 | 5,73 | 5,70 | 5,65 | |
| 16.. | $CH_3$ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | Cl | – | – | – | 5,44 | | 5,30 | δ H−C−Cl 4,75 |

Les caractéristiques RMN des protons des halogénures allyliques sont regroupées dans le tableau II. La grande réactivité de ces composés ne nous a pas permis de séparer les isomères Z et E des composés **7** à **16**. Par ailleurs les faibles variations de déplacements chimiques des protons vinyliques calculés pour les formes Z et E ne nous permettent pas de faire une attribution correcte.

Dans le cas des bromures vinyliques **17** à **20**, l'identification des isomères Z et E peut se faire sans ambiguïté comme le montre le tableau III.

TABLEAU III




Z E

| N° | R | R′ | $\delta H_A Z$ Calc. | $\delta H_A Z$ Exp. | $\delta H_A E$ Calc. | $\delta H_A E$ Exp. | $\delta H_B$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **17**...... | $CH_3$ | $CH_3$ | 6,00 | 5,80 | 5,72 | 5,62 | 2,43 |
| **18**...... | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 6,00 | 5,85 | 5,72 | 5,68 | 2,40 |
| **19**...... | $C_2H_5$ | $CH_3$ | 6,00 | 5,85 | 5,72 | 5,68 | 2,42 |
| **20**...... | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 6,00 | 5,82 | 5,72 | 5,59 | 2,38 |

*Partie expérimentale*. — La synthèse et les constantes physiques des composés **1** à **20** ont été décrites précédemment [(1), (4)].

Les spectres du proton ont été effectués sur un appareil « Varian » A 60 en solution (30 % en poids) dans le tétrachlorure de carbone.

Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million par rapport au TMS.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) J. P. BIANCHINI et M. COCORDANO, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 3401.
(2) A. FAVORSKY, *Chem. Zentr.*, 75, 1904, p. 576.
(3) F. SMIRNOFF, *Chem. Zentr.*, 76, 1905, p. 343.
(4) J. P. BIANCHINI et A. GUILLEMONAT. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2120.
(5) A. V. FEDOROVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 33, 1963, p. 11 et 3575; *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 7905.
(6) T. L. JACOB et R. N. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960 p. 6397.
(7) A. V. FEDOROVA et A. A. PETROV, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 32, 1962, p. 3471; *Chem. Abstr.*, 57, 1962, p. 5772 h.
(8) S. W. TOBEY, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2181.
(9) C. PASCUAL, J. MEIER et W. SIMON, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 164.

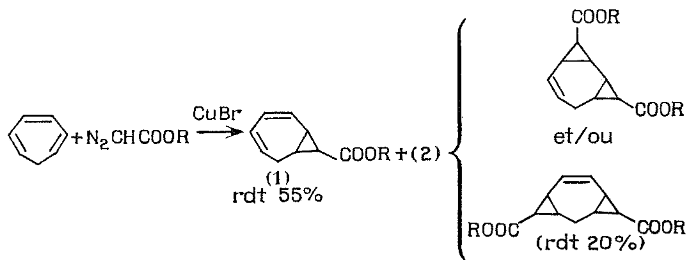
*Laboratoire de l'École supérieure de Chimie de Marseille,*
*rue Henri-Poincaré,*
13397 *Marseille Cedex* 4
et
*Institut universitaire de Technologie,*
*rue des Géraniums,*
13337 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polyaddition de carbènes sur le cycloheptatriène*-1.3.5 *utilisé en excès*. Note (*) de Mme **Brigitte Decock-Le Révérend** et M. **Marc Durand**, présentée par M. Henri Normant.

Le diazoacétate d'éthyle (ou de méthyle) d'additionne aux doubles liaisons du cycloheptatriène-1.3.5 pour donner non seulement le produit bicyclique de monoaddition (1) mais aussi le produit tricyclique de diaddition (2). Les produits d'addition tricyclique (2) et tétracyclique (3) sont respectivement obtenus à partir de (1) et de (2) avec de bons rendements.

L'addition de composés diazoïques sur les hydrocarbures polyéthyléniques, utilisés en excès, conduit à des produits bicycliques résultant de la fixation d'un seul carbène [1]. A notre connaissance, la formation simultanée de produits de monoaddition et de diaddition n'est signalée que dans l'action du diazoacétate d'éthyle sur un excès de naphtalène [2]. Nous signalons ici un exemple de polyaddition simultanée des diazoacétates d'éthyle ou de méthyle sur le cycloheptatriène-1.3.5 (tropilidène) utilisé en excès, en présence de catalyseur à base de cuivre. Le diazométhane gazeux, en excès, s'additionne sur le tropilidène et conduit à la formation d'un mélange complexe de composés [3].

La formation de carbéthoxy-8 bicyclo (5.1.0) octadiène-2.4 (1) par cette réaction est connue depuis 1963 [4]. Le rendement qui n'est que moyen (50 %) et l'existence d'un résidu de distillation important nous a incités à rechercher l'existence d'autres composés. La purification de ce résidu par chromatographie sur alumine, puis distillation, permet d'isoler une huile jaune très pâle. Le spectre de RMN de cette dernière ne révèle l'existence que de deux protons vinyliques et permet de supposer la formation du produit de diaddition (2) dont la structure est établie par le spectre RMN et par ce qui suit.




Nous utilisons les deux techniques expérimentales suivantes, toutes les deux en présence de bromure cuivreux qui semble être le meilleur catalyseur [5], avec une agitation particulièrement énergique qui évite la condensation du carbène : $CHCO_2Et$ sur lui-même et augmente le rendement en produits d'addition, à la température de 70°C.

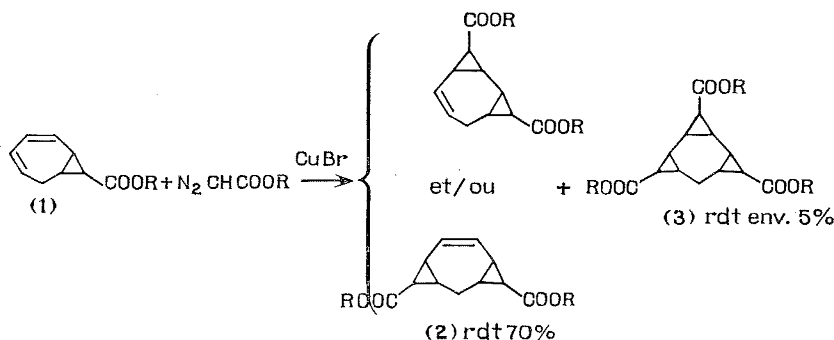
1° Le diazoacétate d'éthyle (0,53 mole) [6] pur est ajouté goutte à goutte à la suspension de bromure cuivreux dans le tropilidène (2 moles).

2° Le diazoacétate d'éthyle (0,53 mole) en solution dans le tropilidène (1,45 mole) est ajouté goutte à goutte à la suspension de CuBr dans le tropilidène (1,45 mole).

Les rendements, calculés par rapport au diazoacétate d'éthyle ajouté, en ester bicyclique (1) et ester tricyclique (2) sont respectivement 55 et 19 % avec le premier procédé

et 59 et 16 % avec le second. Le rendement global est donc d'environ 75 %. Il ne semble pas influencé par la dilution à condition qu'elle soit suffisante pour minimiser la formation de fumarate et de maléate d'éthyle.

PRODUITS DE DIADDITION (2). — Par ailleurs, nous avons obtenu le diester tricyclique (2) par addition de diazoacétate d'éthyle (0,26 mole) sur le produit de monoaddition (1) (0,83 mole) en présence de bromure cuivreux (rendement 70 %).




Dicarbethoxy-4.9 tricyclo $(6.1.0.0^{3.5})$ nonène-6 et/ou dicarbethoxy-3.9 tricyclo $(6.1.0.0^{2.4})$ nonène-5 : $\acute{E}_{0,2}$ 125 à 127°C; $n_D^{20} = 1{,}502$.

*Analyse pour* $C_{15}H_{20}O_4$ : calculé %, C 68,16; H 7,63; trouvé %, C 67,86; H 8,03.

Le spectre ultraviolet de (2) en solution dans l'éthanol à 95 % présente une bande d'absorption à $\lambda_m = 220$ nm ($\varepsilon$ 3 640). La bande d'absorption correspondante pour le produit de monoaddition (1) se situe à $\lambda_m = 257$ nm ($\varepsilon_m$ 3 170). Nous rappelons que la bande d'absorption maximum correspondante pour le tropilidène se situe à 265 nm ($\varepsilon_m$ 3 540). La position de la bande d'absorption de (1) est en accord avec les résultats connus : le cyclohexadiène-1.3 en solution dans l'éthanol donne $\lambda_{max} = 259$ nm et $\varepsilon_{max} = 10\,000$ ([7]). Le fait que l'intensité d'absorption soit plus faible peut s'interpréter par une moindre conjugaison. Par contre, la position de la bande d'absorption de (2) est anormalement élevée pour une oléfine : 220 nm au lieu de 180 à 195 nm. De telles bandes ont été néanmoins signalées pour des molécules complexes ([7]). Il est possible que que cet effet bathochrome important résulte de l'interaction entre la double liaison et le ou les groupes cyclopropaniques voisins.

Le spectre infrarouge de (2) à l'état de liquide pur montre une petite bande d'absorption vers 1 640 $cm^{-1}$ correspondant à la vibration $V_{C=C}$ et des bandes légèrement au-dessus de 3 000 $cm^{-1}$ correspondant à $V_{=C-H}$.

Les mêmes réactions faites avec le diazoacétate de méthyle ont donné le diester tricyclique correspondant avec des rendements comparables.

Dicarbométhoxy tricyclononène : $\acute{E}_{0,2}$ 117 à 120°C; $n_D^{20} = 1{,}513$.

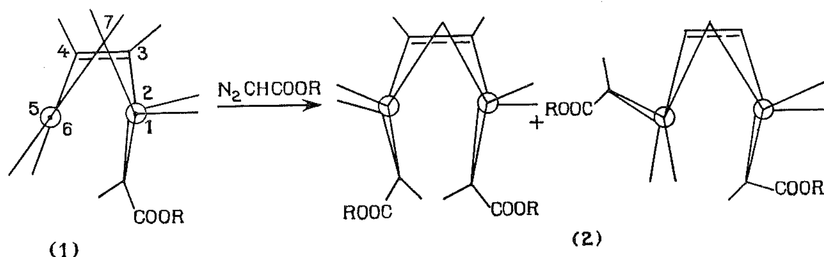
*Analyse pour* $C_{13}H_{16}O_4$ : calculé %, C 66,08; H 6,82; trouvé %, C 66,01; H 6,89.

Le spectre de RMN est également en accord avec l'addition d'une deuxième molécule de diazoacétate de méthyle. En effet, les rapports d'intégration : protons vinyliques, protons du groupe $CH_3$ de l'ester, protons cyclopropaniques et protons $CH_2$ tropilidénique — ces deux derniers confondus —, sont entre eux comme 2.6.8.

La complexité du spectre de RMN du carbone 13 de ce composé, particulièrement dans les régions cyclopropaniques et méthyléniques, laisse supposer un mélange d'isomères que nous n'avons ni séparés, ni identifiés.

Effectivement, plusieurs possibilités de fixation du deuxième carbène sont à prévoir. Il est établi [([8]), ([9])] que la première fixation du carbène se fait sur la double liaison 1,2 du tropilidène et de telle sorte que le groupe fonctionnel soit en position *exo*. La deuxième addition peut donc se faire en 3.4 ou en 5.6 dans le cycle heptadiénique.

Le nouveau cycle peut dans chaque cas se fixer en position *cis* ou *trans* du premier par rapport au plan moyen de la molécule. Il en résulte la formation possible de quatre isomères en admettant que la seconde fixation place le groupe ester toujours en *exo*. Dans le cas contraire, le nombre d'isomères serait doublé.



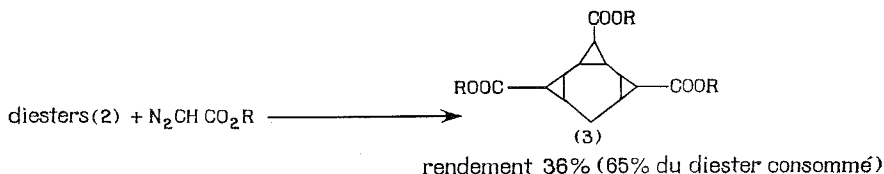

Addition en 5.6. représentation de Newman des deux isomères possibles. Les isomères provenant de l'addition 3.4 ne sont pas représentés.

Produits de tri-addition tétracyclique (3). — Le spectre de RMN du résidu de distillation du diester tricyclique (2) chromatographié sur alumine ne présente plus de signal éthylénique ce qui laisse supposer la formation d'un produit de tri-addition (3) (rendement environ 5 %).

Nous avons donc effectué l'addition du diazoacétate d'éthyle sur le diester tricyclique (2) dans les conditions précédentes. Nous avons observé la formation de fumarate et de maléate d'éthyle malgré l'agitation énergique et il reste un produit très visqueux, ne coulant pratiquement pas (rendement 65 % par rapport au diester effectivement consommé).

Tricarbethoxy-4.8.12 tétracyclo $(9.1.0.0^{3.5}, 0^{7.9})$ dodécane.

*Analyse pour* $C_{19}H_{26}O_6$ : calculé %, C 65,12; H 7,48; trouvé %, C 64,60; H 7,34.




Le spectre de RMN ne présente plus de signal dans la région éthylénique; le rapport d'intégration du pic du $CH_2$ de l'ester correspondant à tous les autres protons est de 6/20. Les onze protons du squelette tétracyclique résonnent à des valeurs du champ très proches les unes des autres.

Le diester méthylique tricyclique donne, par addition de diazoacétate de méthyle, le triester méthylique tétracyclique correspondant :

Tricarbométhoxytétracyclododécane : $É_{0,2}$ 150 à 155°C.

*Analyse pour* $C_{12}H_{20}O_6$ : calculé %, C 62,33; H 6,54; trouvé %, C 62,84; H 6,90.

Ce travail a été effectué sous la direction du professeur Pierre Goudmand et dans son laboratoire.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) *Methoden der organischen chemie*, Houben-Weyl. IV, Georg Thieme Verlag. Stuttgart.
(2) R. Huisgen et G. Juppe, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2332.
(3) W. von E. Doering et W. R. Roth, *Tetrahedron*, 1963, p. 715.
(4) F. Korte, K. H. Büchel et F. F. Wiese, *Ann.*, 664, 1963, p. 114.
(5) M. Polvèche, *Thèse de Spécialité*, Lille, 1972.
(6) *Organic Syntheses : Collective*, IV, p. 424.
(7) E. S. Stern et C. J. Timmons, *Electronic absorption Spectroscopy in organic chemistry*, 3e éd. Edword Arnold ltd, Londres, 1970.
(8) R. Dran, B. Decock-Le Révérend et M. Polvèche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2114.
(9) B. Decock-Le Révérend, *Thèse de doctorat spécialité*, Lille, 1970.

B. D.-Le R. :
*Laboratoire de Physicochimie des états excités et des radicaux libres et Centre de Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille,*
B. P. n° 36,
59650 *Villeuneuve d'Ascq*;

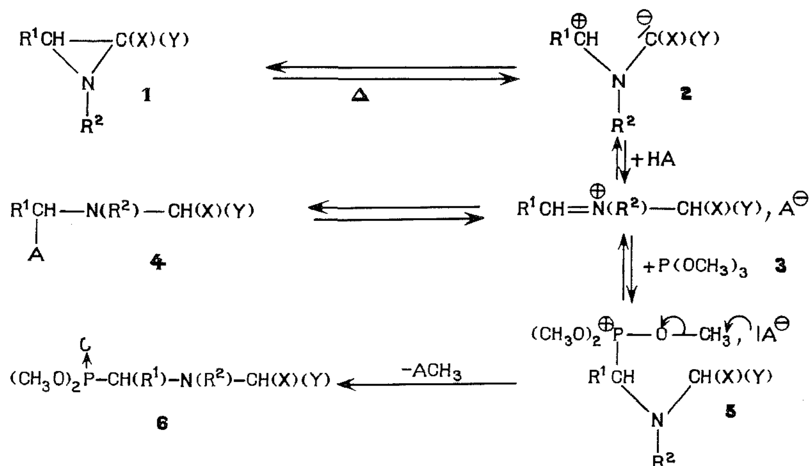
M. D. :
*Laboratoire de Chimie n° 7, Université d'Orléans,*
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'aziridines, ylures d'azométhine potentiels, avec le phosphite de triméthyle en présence d'acides protoniques.* Note (*) de M. **Michel Vaultier**, Mme **Renée Danion-Bougot**, MM. **Daniel Danion, Jack Hamelin** et **Robert Carrié**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du phosphite de triméthyle avec diverses aziridines, ylures d'azométhine potentiels, en présence d'acide benzoïque ou de phénol, conduit dans tous les cas à des esters α-aminophosphoniques. Ces derniers résultent d'une réaction de type Michaelis-Arbuzov entre un sel d'immonium et le phosphite de triméthyle.

L'étude des additions nucléophiles à des aziridines, ylures d'azométhine potentiels, **1**, nous a permis d'observer que certaines de ces réactions sont catalysées par les acides protoniques ([1]). Les intermédiaires **3** et **4** formés ont été mis en évidence et caractérisés. Nous avons montré que l'équilibre entre ces composés dépend de la nucléophilie de la base conjuguée $A^-$ de l'acide protonique HA employé ([1]).

Un mélange équimoléculaire d'aziridine **1**, d'acide protonique HA (acide benzoïque ou phénol) et de phosphite de triméthyle, maintenu à l'ébullition du toluène pendant 24 h, conduit quantitativement (RMN) aux esters α-aminophosphoniques **6** avec élimination de $A-CH_3$ ($\Phi\,CO_2CH_3$ ou $\Phi\,OCH_3$). Le mécanisme suivant explique la formation de ces composés ([2]) :




**6** *a* ($R^1 = R^2 = \Phi$, $X = Y = CO_2CH_3$); **6** *b* ($R^1 = X = Y = CO_2CH_3$, $R^2 = \Phi$);
**6** *c* ($R^1 = R^2 = \Phi$, $X = H$, $Y = CO_2C_2H_5$); **6** *d* ($R^1 = R^2 = \Phi$, $X = H$, $Y = CON(Et)_2$);
**6** *e* ($R^1 = \Phi$, $R^2 = CH(CH_3)_2$, $X = H$, $Y = CO_2CH_3$).

L'addition du phosphite de triméthyle au dérivé immonium **3** donne l'intermédiaire **5.** La substitution nucléophile par l'anion $A^-$ intervient sur l'un des groupements méthoxylés liés au phosphore pour conduire à l'ester aminophosphonique **6** et au composé $ACH_3$.

La formation de benzoate de méthyle ou d'anisole est mise en évidence à l'aide de la chromatrographie de partage gaz-liquide.

*Remarques.* — L'action de $P(OCH_3)_3$ sur le sel d'immonium **3** préalablement formé conduit au composé **6**.

— En l'absence d'acide HA, le système aziridine+phosphite de triméthyle n'évolue pas, même à température plus élevée (ébullition de la décaline) ou en milieu polaire (acétonitrile).

La structure des composés **6** préparés est établie à l'aide de leurs caractéristiques spectroscopiques qui figurent au tableau suivant :

TABLEAU

*Caractéristiques des esters aminophosphoniques* **6**

$$(CH_3O)_2\underset{\downarrow \atop O}{P}-\underset{\alpha}{CH}(R^1)-\underset{\beta}{N}(R^2)-\underset{\gamma}{CH}(X)(Y)$$

**6**

| N° | | 6 *a* | 6 *b* | 6 *c* | 6 *d* | 6 *e* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| F (°C) | – | 94 | 76 | ([a]) | 65 | ([b]) |
| Rdt (%) ([c]) | – | 66 | 37 | 40 | 67 | ([b]) |
| Infrarouge (nujol) $\nu_{C=O}$ ($cm^{-1}$) | – | 1 750 | 1 742 | 1 752 | 1 636 | 1 746 |
| | – | 1 728 | 1 724 | 1 724 | | |
| RMN ($CDCl_3$, 100 MHz) δ/TMS ($10^{-6}$) J (en Hz) | $\delta_{H\alpha}$ | 5,50 | 5,01 | 5,44 | 5,44 | 4,41 |
| | $\delta_{H\gamma}$ | 5,67 | 5,66 | 4,10 | 4,25 | ([d]) |
| | $^2J_{PH\alpha}$ | 22,4 | 26,0 | 23,6 | 23,0 | 23,9 |
| | $\delta_{X=H}$ | – | – | 4,43 | 4,47 | ([d]) |
| | $^2J_{H\gamma X}$ (X = H) | – | – | 17,9 | 16,7 | – |
| | $\delta_{CO_2C\underline{H}_3}$ ou | 3,34 | 3,63; 3,79 | 1,12 | 1,15 ([e]) | 3,62 |
| | $\delta_{CO_2CH_2C\underline{H}_3}$ | 3,73 | 3,82 | – | 0,97 | – |
| | $\delta_{POC\underline{H}_3}$ | 3,70 | 3,69 | 3,69 | 3,63 | 3,87 |
| | | 3,90 | 3,80 | 3,87 | 3,81 | 3,42 |
| | $^3J_{POC\underline{H}_3}$ | 10,8 | 10,9 | 10,0 | 10,0 | 10,5 |

([a]) Huile purifiée par chromatrographie sur couche mince.

([b]) Produit non purifié.

([c]) Rendement en produit purifié (recristallisation ou chromatographie). La distillation du benzoate de méthyle ou de l'anisole permet d'obtenir les esters phosphoniques pratiquement purs (RMN) avec des rendements quantitatifs. Ils sont utilisés tels quels pour les synthèses ultérieures et sont décomposés lorsqu'on tente de les distiller.

([d]) Protons masqués par le groupement $OCH_3$.

([e]) CON $(CH_2C\underline{H}_3)_2$.

Il faut remarquer que ces composés présentent une non équivalence magnétique de tous les substituants géminés identiques de la molécule : groupements ester ($X = Y = CO_2CH_3$) ou protons (X = H) portés par le carbone γ, groupements méthoxyle liés au phosphore. Ce phénomène, que nous avons déjà signalé pour des amines tertiaires du même type ([1]), est lié à la présence du centre chiral en α du phosphore.

CONCLUSION. — Cette étude confirme l'intérêt des aziridines ylures d'azométhine potentiels pour la réalisation de diverses synthèses. Leurs réactions avec le phosphite de triméthyle ouvre une voie d'accès originale aux esters α-aminophosphoniques fonctionnels. Des recherches sur la réactivité de ces composés sont actuellement poursuivies.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

(1) M. VAULTIER, R. DANION-BOUGOT, D. DANION, J. HAMELIN et R. CARRIÉ, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2883.

(2) La littérature signale quelques exemples d'obtention d'esters α-aminophosphoniques non fonctionnels (G. OPITZ, A. GRIESINGER et H. W. SCHUBERT, *Ann. Chem.*, 665, 1963, p. 91; R. N. KAMITOV et N. P. GRECHKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1967, p. 160 et références citées); cependant ce type de réaction ne fait pas intervenir une expansion de valence du phosphore.

*Groupe de Recherches*
*de Physicochimie structurale*,
*ERA* n° 389,
*Université de Rennes*,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des cuprates d'alcoyllithium sur les cétones α, α-dibromées, une nouvelle méthode d'alcoylation de cétones.* Note (*) de

MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Claude Lion**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des cuprates d'alcoylithium en grand excès sur une cétone gem-α, α-bromée conduit après hydrolyse à la cétone monoalcoylée. L'alcoylation de l'intermédiaire réactionnel est possible et permet la synthèse de cétones dialcoylées.

Récemment, nous avons montré que l'action des cuprates d'alcoyllithium sur les cétones *α-bromées* ([1]) et *α, α'-dibromées* [([1a]), ([2]), ([3])] permettait respectivement la monoalcoylation et la dialcoylation régiospécifique ([4]) des cétones. L'intérêt de la méthode résidait en outre dans la possibilité d'introduire, pour la première fois, un groupe alcoyle tertiaire dans les structures considérées ([1]).

L'action des cuprates d'alcoyllithium sur les composés gem-α, *α-dihalogénés* a été, par contre, très peu étudiée : dans les carbures gem-dihalogénés, Corey ([5]) et Posner ([6]) ont montré que le produit dialcoylé est généralement obtenu en bons rendements; pour les composés carbonylés-α, α-dichlorés, Normant ([7]) a surtout obtenu le produit α-chloré de réduction.

*Dans cette Note, nous montrons que l'action des cuprates d'alcoyllithium sur les cétones gem-α, α-dibromées ouvre une voie à la mono- ou la dialcoylation de cétones.*

Nous avons entrepris l'étude de cette réaction sur les cétones gem-α, α-dibromées préparées à partir des cétones du tableau I. Ces composés tertiaires/primaires de trace (3 *jkl*) (0000) et (3 *jkl*) (I *j' k' l'*) ([8]) ont été synthétisés par action des organomagnésiens sur les chlorures d'acides en présence de sel de cuivre ([9]).

TABLEAU I

*Synthèse des cétones intermédiaires par action de* RMgX *sur* R'COCl *en présence de* CuCl

| N° | Cétone | R'COCl | RMgX | Rdt (%) | DEL |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.......... | *t* BuCOMe | – | – | C | FO (3000) (0000) |
| 2.......... | *t* BuCO *n* Pr | *n* PrCOCl | *t* BuMgCl | 71 | FO (3000) (1100) |
| 3.......... | *t* BuCO *i* Bu | *i* BuCOCl | *t* BuMgCl | 83 | FO (3000) (1110) |
| 4.......... | *t* BuCO *neo* Pen | *t* BuCOCl | *neo* PenMgCl | 76 | FO (3000) (1111) |
| 5.......... | *t* AmCOMe | MeCOCl | *t* AmMgCl | 80 | FO (3100) (0000) |

C : cétone commerciale.

L'addition de deux équivalents de brome sur ces cétones ([10]) fournit le composé gem-α, α-dibromé qui, ajouté à un grand excès (10 moles équivalents) d'alcoyllithium, conduit après hydrolyse à la cétone monoalcoylée. L'alcoylation de l'intermédiaire réactionnel par un halogénure d'alcoyle, suivie d'hydrolyse, donne la cétone dialcoylée. Nos résultats se trouvent dans le tableau II.

La réaction des cuprates d'alcoyllithium sur les cétones gem-α, α-dibromées est une excellente méthode de mono- ou de dialcoylation. En effet, la mono-méthylation et éthylation se font en très bons rendements (expériences 1, 4, 5, 6, 7, 8). L'isopropylation (expérience 3) est plus difficile mais fournit un rendement comparable à celui des autres méthodes étudiées au laboratoire [(1), (2)].

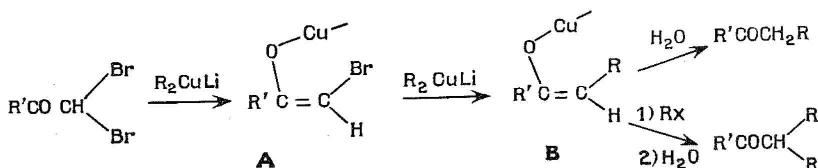
TABLEAU II

*Réactivité des cuprates d'alcoyllithium vis-à-vis des gem-α, α-dibromocétones*

| Expériences | Cétone bromée de | $R_2CuLi$ R = | Cétone (Rdt) | DEL |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | Me (a) | *t* BuCOEt (92) | FO (3000) (1000) |
| 2 | 1 | Me (b) | *t* BuCO *i* Pr (91) | FO (3000) (2000) |
| 3 | 1 | *i* Pr (a) | *t* BuCO *i* Bu (35) | FO (3000) (1110) |
| 4 | 2 | Me (a) | *t* BuCO *sec* Bu (62) | FO (3000) (2100) |
| 5 | 3 | Me (a) | *t* BuCOCH (Me) *i* Pr (86) | FO (3000) (2110) |
| 6 | 4 | Me (a) | *t* BuCOCH (Me) *t* Bu (90) | FO (3000) (2111) |
| 7 | 5 | Me (a) | *t* AmCOEt (89) | FO (3100) (1000) |
| 8 | 5 | Et (a) | *t* AmCO *n* Pr (91) | FO (3100) (1100) |

(a) Après hydrolyse de l'intermédiaire réactionnel.
(b) Après addition de MeI au milieu.

Afin d'expliquer l'obtention des produits de la réaction, on peut envisager le schéma réactionnel suivant : dans un premier stade, l'échange halogène-métal se fait [(1), (3), (7)] avec formation d'un énolate de cuivre α-bromé **A**. Notons que dans le cas des composés carbonylés gem-α, α-dichlorés (7) en présence de deux équivalents de cuprate de méthyllithium, la réaction s'arrête à ce stade pour conduire après hydrolyse au produit α-chloré de réduction. En prenant les composés *dibromés* et un *grand excès de cuprates* (10 moles équivalents), on peut supposer la substitution du brome vinylique de **A** pour conduire à l'énolate **B** de la cétone monoalcoylée. L'hydrolyse de l'intermédiaire **B** fournit la cétone monoalcoylée alors que l'action d'un halogénure d'alcoyle suivie d'hydrolyse permet l'accès à la cétone α, α-dialcoylée.




L'étude approfondie de cette réaction est en cours.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) (*a*) J. E. DUBOIS, C. MOULINEAU et C. LION, *Tetrahedron Letters*, 1971 p. 177,; (*b*) J. E. DUBOIS et C. LION, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1377; (*c*) J. E. DUBOIS et C. LION, *Tetrahedron*, 1974 (à paraître).
(2) J. E. DUBOIS et C. LION, *ibid* (à paraître).
(3) G. H. POSNER et J. J. STERLING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3076.

(4) La dialcoylation se fait sur les deux centres en α et α′ de la cétone [*voir* références (2) et (3)].

(5) E. J. Corey et G. H. Posner, *ibid*, 90, 1968, p. 5615.

(6) G. H. Posner et D. J. Brunelle, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 293.

(7) J. Villieras, J. D. Disnar, D. Masure et J. F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 57, 1973, p. C 95.

(8) J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900; J. E. Dubois et A. Laurent, *ibid* 1969, p. 2449.

(9) J. E. Dubois, M. Boussu et C. Lion, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 829; C. Jallabert, N. T. Luong et H. Rivière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 797; G. H. Posner, C. E. Whitten et P. E. Mc. Farland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5106. *Voir* également les références citées par R. J. Anderson, C. A. Henrich et L. D. Rosenblum, *ibid*, 96, 1974, p. 3654.

(10) Dans un premier stade de la réaction, la cétone bromée se forme, le chauffage à reflux en présence de $PBr_3$ dans l'éther de pétrole (*J. Prakt. Chem.*, 88, 1863, p. 678) permet l'accès à la cétone dibromée.

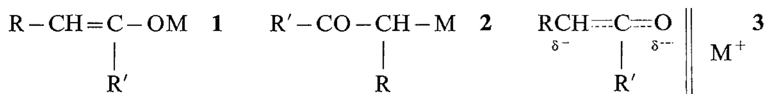
*Laboratoire de Chimie organique physique*
*de l'Université de Paris VII,*
*associé au C. N. R. S.,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse*, 75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure* O- *ou* C-*métallée des dérivés magnésiens de cétones : dosage des espèces énolates.* Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, MM. **Jacques Bertrand**, **Freddy Ghozland**, Mme **Liliane Gorrichon-Guigon**, MM. **Yahia Koudsi**, **Pierre Maroni** et **René Meyer**, présentée par M. Henri Normant.

Les spectres RMN et infrarouges des dérivés magnésiens de cétones sont différents lorsque le coordinat fixé sur le métal est un halogène ou un second reste carbonylé. Dans le premier cas la forme énolate admise dans la littérature n'est pas toujours la seule espèce présente dans le milieu. Elle coexiste souvent avec une ou plusieurs autres formes sans doute carbéniate(s). Dans le second cas les espèces « doubles » peuvent être : diénolate, dicarbéniate ou énolate-carbéniate. La RMN met en évidence des fragments de structure énolate et des fragments de structure carbéniate.

Nous avons entrepris une étude en RMN et infrarouge de quelques dérivés magnésiens de cétones, espérant corréler la structure de ces entités avec leur réactivité nucléophile que nous examinons par ailleurs [(1), (2)].

Les dérivés métalliques de composés carbonylés peuvent exister sous formes O-métallée **1**, C-métallée **2** ou anion carbéniate-énolate mésomère **3**. La structure **1** semble la seule à avoir été retenue pour les dérivés magnésiens de cétones [(3) à (8)] :




Nos observations relatives aux entités obtenues après énolisation de la (+) pulégone **4**, *t* BuCOEt **5** et *i* BuCO *i* Bu **6** par divers réactifs de Grignard ou par réaction de Malmgren (tableau I) montrent que le problème est souvent complexe.

TABLEAU I

*Déplacement chimique* ($10^{-6}$ TMS) *du proton éthylénique et pourcentage* (± 10 %) *des formes* O-*métallées* (9)

| Énolate **1** (a) — δ.10⁻⁶ (%).. | *i* PrMgCl (*a*) | *i* PrMgBr (*b*) | MesMgBr (*c*) | (*i* Pr)$_2$Mg (*d*) | Malmgren (*e*) |
|---|---|---|---|---|---|
| [structure : OM, H (d)] ........... | **4** *a* 5,12 (~ 95) | **4** *b* 5,35 (~ 95) | – | – | – |
| MeCH = C (*t* Bu) OM (11)... (q) | **5** *a* – | **5** *b* 4,54 – | **5** *c* 4,54 (~ 90) | **5** *d* 4,49-3,92 – | **5** *e* 4,54 (8) – |
| *i* PrCH = C (*i* Bu) OM....... (d) | **6** *a* 4,55 – | **6** *b* 4,80-4,87 – | **6** *c* 4,87 (40 à 70) | **6** *d* 4,53 – | **6** *e* 4,87 (~ 50) |

(d) doublet; (q) quadruplet; (a) M = MgX ou Mg–[O⋯C (R')⋯CHR].

MISE EN ÉVIDENCE ET DOSAGE PAR RMN DES ESPÈCES O-MÉTALLÉES. — Par analyse directe des spectres ou par référence à un étalon interne [dimésityle pour **5** *c* et **6** *c* ([10]) ou naphtalène] nous avons pu établir dans plusieurs cas le pourcentage de forme O-métallée par rapport à la totalité du nucléophile formé. Les dosages sont compatibles avec l'existence unique ou très prépondérante d'énolates pour les composés **4** *a*, **4** *b*, **5** *c* et **5** *e*; ce dernier a déjà été identifié par Dubois et Fellmann ([8]).

Pour les dérivés **6** *a* à **6** *e* (I = cétone/RMgX = 1) on observe un doublet correspondant au proton éthylénique d'un énolate (J = 10 Hz) ([12]) mais le pourcentage de forme O-métallée demeure inférieur au rendement de la réaction d'énolisation (**6** *c*) ou d'insertion (**6** *e*). Il varie de 40 à 70 % (**6** *c*) selon la durée ou la température d'énolisation ($I \simeq 1$). En fonction du temps on constate souvent des modifications des spectres; ainsi pour **6** *c* un doublet intense, ($\delta = 1{,}46.10^{-6}$, J = 7,5 Hz), initialement inexistant apparaît au bout de 20 h. Dans le même temps la variation du pourcentage d'énolate n'excède pas 10 %. Il faut donc envisager l'existence d'une ou plusieurs espèce(s) réactive(s) autre(s) que la forme O-métallée. L'hypothèse la plus simple paraît celle d'espèce(s) C-métallée(s) **2** (M = MgX) déjà signalées pour M = HgX ou Sn $(Bu)_3$ avec des cétones variées [([3]), ([13]), ([14])]. On peut alors écrire les équilibres suivants, entre les dérivés de structure **1** ou **2** ([15]) chacun d'eux pouvant également se trouver en équilibre de « Schlenk » avec une espèce double,

$$\begin{array}{ccc} 2\ \mathrm{R-CH{=}C(R')OMgX}\ \mathbf{1} & \overset{A}{\leftrightarrows} & 2\ \mathrm{R'COCH(R)MgX}\ \mathbf{2} \\ {\scriptstyle B}\uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow{\scriptstyle C} \\ \mathrm{MgX_2 + [R-CH{=}C(R')-O]_2\,Mg}\ \mathbf{7} & \overset{D}{\rightleftarrows} & \mathrm{[R'CO-CH(R)]_2\,Mg}\ \mathbf{8} + \mathrm{MgX_2} \end{array}$$

**7** ou **8** peuvent être en équilibre avec une forme double dissymétrique **9** :

$$\mathbf{7}+\mathbf{8} \overset{E}{\leftrightarrows} 2\,\mathrm{RCH{=}C(R')-O-Mg-CH(R)-CO-R'}\ \mathbf{9}.$$

Nous avons obtenu directement des espèces doubles, **7**, **8**, ou **9** *exemptes de formes halogénées* soit par énolisation de **5** et **6** par $(i\ Pr)_2Mg$ (I = 2) soit par déplacement des équilibres de Schlenk B ou C en ajoutant une quantité suffisante de dioxanne pour précipiter $MgX_2$ [([1]), ([2]), ([11])].

SPECTRES RMN DES ESPÈCES DOUBLES. — Ils sont nettement différents de ceux des formes halogénées correspondantes.

Pour le réactif **5** *d* ([11]) ($\simeq$ 1 mole/l) on observe à 60 et 100 MHz deux singulets à 1,16 et $0{,}97.10^{-6}$ (*t* Bu), deux doublets (Me), trois quadruplets (C<u>H</u> – Me) :

$$\left.\begin{array}{lll} \delta_H = 4{,}49, & \delta_{Me} = 1{,}62, & J_{H-Me} \simeq 6{,}5\ \text{Hz} \\ \delta_H = 3{,}92, & \delta_{Me} = 1{,}30, & J_{H-Me} \simeq 6{,}5\ \text{Hz} \end{array}\right\}\ \text{localisés par irradiation des quadruplets à 100 MHz.}$$

Ces signaux, en particulier celui à $4{,}49.10^{-6}$, peuvent être attribués à des protons portés par des fragments de structure énolate. Le troisième quadruplet à $2{,}62.10^{-6}$ nous paraît correspondre au proton CH – Me d'un fragment de structure carbéniate situé dans **8** ou **9**. Nous ne pouvons actuellement préciser si le nucléophile **5** *d* est constitué par un mélange des formes **7** et **8**, par deux stéréoisomères du composé **9** ou par les trois espèces **7**, **8** et **9** entrant dans l'équilibre E.

Le spectre du réactif **6** *d* présente des analogies avec celui d'un dérivé **6** *c* examiné 20 h après la fin de la réaction d'énolisation. On observe deux doublets nets à 1,46 (J = 7,5 Hz) et à $4{,}53.10^{-6}$. Il n'y a pas d'évolution apparente ultérieurement.

CARACTÉRISTIQUES INFRAROUGES DES DÉRIVÉS MAGNÉSIENS DE CÉTONES.

TABLEAU II

| Dérivé | ν (cm⁻¹) (intensité) (α) | | | Dérivé | ν (cm⁻¹) (intensité) (α) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **4** *a*.... | 1610 (m) | 1642 (m) | | **6** *a*.... | | 1655 (F) | 1680 (f) | |
| **5** *b*.... | | 1653 (F) | 1680 (m) | **6** *b*(β)... | 1650 (F) | 1665 (F) | 1680 (f) | 1690 (f) |
| **5** *c*..... | 1625 (f) | 1653 (F) | 1680 (m) | **6** *c*(δ)... | | 1655 (F) | 1685 (f à F) | |
| **5** *d*(γ)... | 1625 (F) | 1650 (F) | 1675 (m) | **6** *d*.... | 1635 (F) | 1650 (m à F) | 1660 (f) | 1680 (f) |
| **5** *e*..... | 1590 (f) | 1650 (F) | 1675 (m) | **6** *e*..... | | 1650 (m) | 1660 (F) | |

(α) f, m, F : faible, moyenne, forte.

(β) Cétone/RMgX : 2/3 pas de bande à 1 680 et 1 690 $cm^{-1}$ (12).

(γ) Lorsque l'énolisation est effectuée par $(i\,Pr)_2Mg$, la bande à 1 625 $cm^{-1}$ paraît à la fin de l'introduction de **5** plus intense que celle à 1 650 $cm^{-1}$.

(δ) Intensité relative de chaque bande variable en fonction du temps.

L'attribution des bandes du tableau II à un type défini de vibration $\nu_{C=O}$ ou $\nu_{C=C}$ est malaisée d'après les données de la littérature [(4), (5), (6), (8)]. Elle est cependant un peu facilitée par l'examen des composés pour lesquels la RMN a permis d'établir une structure énolate unique. Ainsi les deux bandes de **4** *a* sont sans ambiguïté celles du système diénique conjugué. Pour l'ensemble des autres dérivés on voit apparaître trois domaines de fréquences : 1 625 ou 1 635 $cm^{-1}$; 1 655 ± 5 $cm^{-1}$; 1 680 ± 10 $cm^{-1}$.

La bande à 1 625 (ou 1 635 $cm^{-1}$) paraît caractéristique d'un espèce double **5** *d* (ou **6** *d*). Il est plausible d'attribuer la bande forte qui se retrouve vers 1 655 ± 5 $cm^{-1}$ dans tous les spectres, à la vibration $\nu_{C=C}$ d'une espèce O-métallée. C'est ce qui a été proposé pour **5** *e* (8). Effectivement, nous constatons que la bande est d'autant plus intense que le pourcentage d'énolate est plus important (composé **6** *c*). Par contre la fréquence 1 680 ± 10 $cm^{-1}$ ne suit pas le même sens de variation et ne paraît pas provenir d'une forme énolate : elle est faible ou absente dans un dérivé comme **6** *b* pour lequel l'existence de l'espèce O-métallée est certaine.

*En conclusion*, nos observations montrent que pour les dérivés magnésiens de cétones la structure énolate admise dans la littérature paraît justifiée dans certains cas (composés **4** *a*, **4** *b*, **5** *c*, **5** *e*). Par contre dans différents exemples, le présence d'une ou plusieurs autres espèces, vraisemblablement C-métallées, est indéniable (**5** *d*, **6** *c*, **6** *d*, **6** *e*) en particulier pour les dérivés non halogénés. Cette diversité de structure peut expliquer la complexité du comportement de ces réactifs dans les additions nucléophiles.

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) Y. KOUDSI et Y. MARONI-BARNAUD, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4451.

(2) J. BERTRAND, N. CABROL, L. GORRICHON-GUIGON et Y. MARONI-BARNAUD, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4683.

(3) H. O. HOUSE, R. A. AUERBACH, M. GALL et N. P. PEET, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 514.

(4) A. G. PINKUS, J. G. LINDBERG et A. B. WU, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1350.

([5]) H. O. HOUSE, D. S. CRUMRINE, A. Y. TERANISHI et H. D. OLMSTEAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3310.

([6]) A. G. PINKUS, A. B. WU et J. G. LINDBERG, *Chem. Comm.*, 1970, p. 859.

([7]) G. STORK et P. F. HUDRLIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4464.

([8]) J. E. DUBOIS et P. FELLMANN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1307.

([9]) Infrarouge : « Beckman » IR 20, RMN : « Varian » A ou T 60 (éventuellement HA 100), solvant $Et_2O$.

([10]) L. GORRICHON-GUIGON, *Thèse Docteur ès Sciences*, Toulouse, 1973, C. N. R. S. A. O. 8291.

([11]) L'énolisation de **5** par *i* PrMgX (**5** *a*, **5** *b*) et par (*i* Pr)$_2$Mg (**5** *d*) s'accompagne d'une réduction importante (≃ 60 %−*i* PrMgX, ≃ 50 %−(*i* Pr)$_2$Mg), ce qui rend malaisée (**5** *b*) ou impossible (**5** *a*, **5** *d*) l'analyse précise du spectre RMN. C'est pourquoi **5** *d* est préparé à partir de **5** *e* précipité par le dioxanne. **5** *a* a aussi été synthétisé dans le HMPT.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| HMPT : | δ *t*-Bu (1,00), | δ Me (1,43), | δ H (< 4), | $J_{H-Me}$ 6 Hz, | infrarouge 1620 $cm^{-1}$. |
| HMPT/$C_6H_6$ : | » (1,36), | » (1,83), | » (4,11), | » 6,2 Hz. | |

([12]) Dans un cas particulier [**6** *b*, I = 2/3, ([10])] on identifie un second doublet (δ = 4,80) qui disparaît lorsque I atteint l'unité.

([13]) H. O. HOUSE et B. TROST, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2502.

([14]) B. BELLEGARDE, *Thèse Docteur ès Sciences*, Bordeaux, 1969.

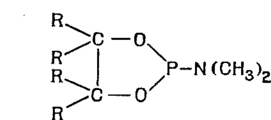
([15]) En admettant, en première approximation, que chaque espèce est monomère ce qui n'est sans doute pas le cas.

*E. R.* 13 *du C. N. R. S.*
*associée à l'Université Paul-Sabatier,*
*Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux spirophosphorannes*. Note (*)
de Mme **Michèle Willson**, MM. **Ramon Burgada** et **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Henri Normant.

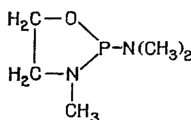
Des diméthylaminophosphines dérivés du dioxaphospholanne, de l'oxazaphospholanne ou du diazaphospholanne réagissent sur des composés carboxylés α-insaturés comme le cyanure de benzoyle ou le N-phényl, N'-benzoyldiimide pour donner, par addition, des spirophosphorannes nouveaux.

Nous avons fait agir des aminophosphines [(I *a*) à (I *e*)] dérivés d'hétérocycles phosphorés sur le cyanure de benzoyle (II) [1] ou sur le N-phényl, N'-benzoyldiimide (III) [2].

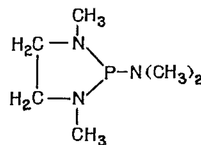


Ia R=H

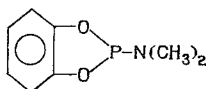
Ib R=CH3



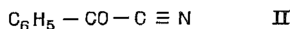
Ic



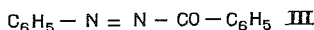
Id



Ie

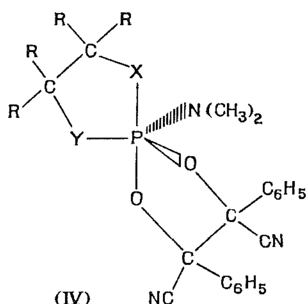


$C_6H_5-CO-C\equiv N$ II

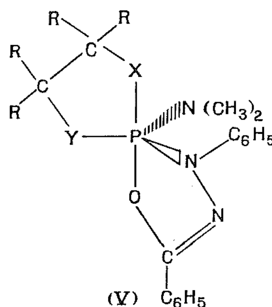


$C_6H_5-N=N-CO-C_6H_5$ III

Ces réactions conduisent aux composés spirophosphoranniques (IV *a*), (IV *b*), (IV *c*), (IV *d*) et (V *a*), (V *b*), (V *d*), (V *e*) dont les paramètres de résonance magnétique ($^1H$ et $^{31}P$) figurent dans le tableau.



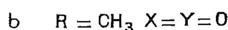
(IV)



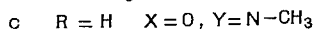
(V)



a R = H X = Y = O



b R = CH3 X = Y = O



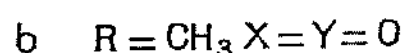
c R = H X = O, Y = N−CH3



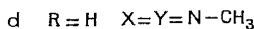
d R = H X = Y = N−CH3



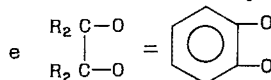
a R = H X = Y = O



b R = CH3 X = Y = O



d R = H X = Y = N−CH3



e

TABLEAU

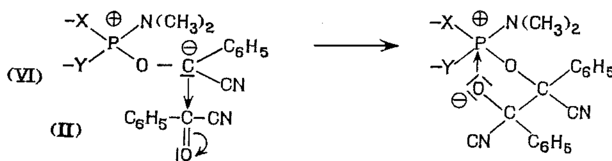
*Paramètres de RMN* ($^1H$ et $^{31}P$) *des spirophosphorannes*

| Composés | $\delta^{31}$ P ($10^{-6}$) | (%) isomères | $\delta N(CH_3)_2$ ($10^{-6}$) | $J_{P-N-CH_3}$ (Hz) | Solvant et Fréquence |
|---|---|---|---|---|---|
| (IV *a*) | + 24 | 85 | 2,77 | 9,8 | $C_6D_6$ |
| | + 29 | 15 | 2,85 | 10,4 | 100 MHz |
| (IV *b*) | + 38 | 40 | 2,84 | 9,5 | $CD_3C_6D_5$ |
| | + 33 | 60 | 2,91 | 10,5 | 60 MHz |
| (IV *c*) | + 34 | 82 | 2,80 | 11 | $C_6D_6$ |
| | + 40 | 18 | 2,80 | 10 | 60 MHz |
| (IV *d*) | + 34 | 100 | 2,93 | 10,3 | $C_6D_6$ 100 MHz |
| (V *a*) | + 38 | 100 | 2,64 | 11,3 | $C_6D_6$ 100 MHz |
| (V *b*) | + 48 | 100 | 2,75 | 11,1 | $C_6D_6$ 60 MHz |

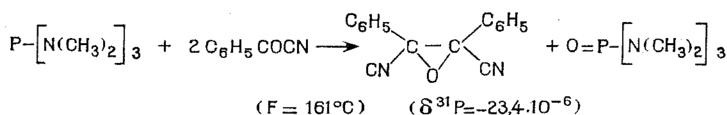
1. ACTION DU CYANURE DE BENZOYLE SUR LES AMINOPHOSPHINES (I). — 1° A basse température (entre 0 et 5°C) le cyanure de benzoyle réagit sur les composés (I *a*), (I *b*), (I *c*) et (I *d*) pour donner les dérivés phosphoranniques correspondants (IV *a*), (IV *b*), (IV *c*) et (IV *d*). Ces produits ont été obtenus à l'état cristallin. Les résultats analytiques indiquent qu'il y a addition de l'aminophosphine sur deux molécules de nitrile cétone. Le déplacement chimique en résonance magnétique du $^{31}P$ est bien celui qu'on attend pour un atome de phosphore pentacoordiné. En fait, le spectre de résonance magnétique du $^{31}P$ de ces composés montre deux signaux distants de 5 ou $6.10^{-6}$ et d'inégale intensité, que l'on peut attribuer à deux diastéréoisomères différant par la position des substituants du cycle ($C_6H_5$ ou CN) par rapport au groupement extracyclique $N-(CH_3)_2$.

Ce dernier, en résonance magnétique protonique, donne deux doublets d'inégale intensité correspondant chacun à un des diastéréoisomères [85 et 15 % pour (I *a*) par exemple]. L'examen du spectre de résonance de $^1H$ à 60 et à 100 MHz montre que l'écartement de chaque doublet représente le couplage $J_{P-N-CH_3}$.

2° *Mécanisme de la formation des dérivés* (IV). — On peut envisager pour la formation des dérivés spirophosphoranniques (IV) le mécanisme suivant : le cyanure de benzoyle formerait avec l'aminophosphine (I) un produit d'addition (VI) stabilisé par le fort effet attracteur d'électron du groupe C≡N et ce produit d'addition réagirait comme nucléophile sur une seconde molécule de II (3).

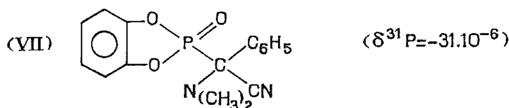



3° La tris diméthylaminophosphine donne avec le cyanure de benzoyle la réaction suivante :



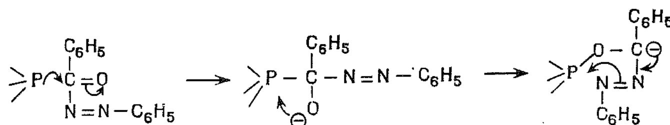
Le mécanisme dans cette réaction est identique à celui de la formation des dérivés (IV), puisque la décomposition thermique du spirophosphoranne (IV *c*) conduit au même époxyde et au phosphonate correspondant.

4° Le dimétylamino-2 benzo-4.5 dioxaphospholanne (I *e*) donne avec (II) une réaction d'un type encore différent : les résultats d'analyse montrent qu'il s'est formé un produit d'addition. L'analyse des spectres en RMN de $^1H$ et $^{31}P$ suggère la structure (VII) :




2. Action du N-phényl-N'-benzoyldiimide sur les aminophosphines (I). — En solution dans le cyclohexane, un mélange équimoléculaire de (I *a*), (I *b*), (I *d*) et (I *e*) et de phénylbenzoyldiimide (4) donne les dérivés spirophosphoranniques (V *a*), (V *b*), (V *d*) et (V *e*). Ces deux derniers n'ont pu être isolés à l'état pur. Le déplacement chimique du noyau $^{31}P$ en résonance magnétique nucléaire à 24 MHz indique que le phosphore a la coordinance 5 [(V *d*) à $+44.10^{-6}$ et (V *e*) à $+38.10^{-6}$). En résonance magnétique protonique à 60 et 100 MHz les protons $N(CH_3)_2$ donnent un doublet unique, avec un couplage $J_{P-N-CH_3}$ de 11,30 Hz pour (V *a*) comme pour (V *b*).

Il est naturel d'imaginer que cette réaction se fait en deux stades : formation d'un produit d'addition zwitterionique, puis cyclisation :




L'étude de la résonance magnétique à température variable des spirophosphorannes (IV), décrits dans ce travail, ainsi que des méthoxyphosphorannes isologues fera l'objet d'une prochaine publication (5).

(*) Séance du 2 décembre 1974.

(1) T. Mukaiyama, I. Kuwajima et K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1954, p. 1965.

(2) B. A. Arbuzov, N. A. Polezhaeva, V. S. Vinogradova et Yu. Yu. Samitov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, ser. Khim., 7, 1967, p. 1605.

(3) F. Ramirez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3491.

(4) S. G. Cohen et J. Nicholson, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1162.

(5) Une partie de ce travail a été présenté par F. Mathis à Gdânsk en septembre 1974 au Ve *Congrès international de la chimie organique du phosphore.*

R. B. :
*Laboratoire de Synthèse organique,*
*Université Pierre et Marie Curie,*
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris;*

M. W. et F. M. :
*Laboratoire de Chimie-Physique,*
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31000 *Toulouse.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets de corrélation entre les orientations de deux molécules polaires polarisables à l'état liquide. Calcul du facteur g de Kirkwood pour des molécules anisotropes.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Greffe** et **Jean Barriol**, Correspondant de l'Académie.

L'étude des corrélations entre les orientations de deux dipôles en phase liquide est possible en adaptant une méthode d'approximation qui utilise un modèle à deux cavités pratiquées dans un continuum. Il devient ainsi possible d'expliciter les calculs dans le cas de molécules anisotropes, polaires et polarisables, et de calculer le facteur *g* de Kirkwood qui exprime cette corrélation.

Les effets liés à la corrélation entre les orientations de deux dipôles voisins peuvent être traités en considérant ces dipôles aux centres de deux cavités pratiquées dans un continuum, et la méthode qui nous a permis précédemment [([1]), ([2])] d'introduire le modèle de Onsager comme première approximation du traitement statistique, est généralisable à l'étude d'un tel système.

Nous considérerons le cas le plus simple, c'est-à-dire l'absence de champ extérieur. L'énergie électrique dans une configuration quelconque des moments permanents du système se réduit alors ([1]) à

$$U = -\frac{1}{2}\sum_i \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{E}_i, \tag{1}$$

$\mathbf{E}_i$ désigne le champ en $i$ dû à l'ensemble des autres molécules de moment total $\mathbf{m}_j$, ces quantités étant reliées par les relations

$$\mathbf{E}_i = \sum_j{}' \hat{T}_{ij}\mathbf{m}_j ; \qquad \mathbf{m}_j = \boldsymbol{\mu}_j + \hat{\alpha}_j \mathbf{E}_j , \tag{2}$$

où $\hat{T}_{ij}$ désigne l'opérateur d'interaction des dipôles $i$ et $j$ et $\hat{\alpha}_j$ le tenseur des polarisabilités de la molécule $j$, de moment permanent $\boldsymbol{\mu}_j$.

La première étape de la méthode consiste à séparer dans U, la partie $U_{\delta e}$ dépendant de la configuration $(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2)$ de l'ensemble $\delta$ des deux molécules **1** et **2** que nous considérons, et éventuellement des autres molécules de l'ensemble $e$ restant, soit

$$U_{\delta e} = -\frac{1}{2}(\boldsymbol{\mu}_1 . \mathbf{E}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 . \mathbf{E}_2) - \frac{1}{2}\sum_{i \in e} \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{E}_{\delta i}. \tag{3}$$

Nous supposons encore possible ([1]) de négliger la contribution des termes en $\boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{E}_{\delta i}$ où interviennent explicitement les dipôles de $e$ traité comme un continuum ainsi que la partie du champ en $i$ dû aux molécules de $\delta$. Nous pouvons écrire de ce fait :

$$U_{\delta e} = -\frac{1}{2}(\boldsymbol{\mu}_1 . \mathbf{E}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 . \mathbf{E}_2). \tag{4}$$

La méthode utilisée introduit une certaine moyenne $\bar{\bar{U}}_{\delta e}$ sur les configurations de l'ensemble $e$ au moyen de

$$Z_e \exp\left(-\frac{\bar{\bar{U}}_{\delta e}}{kT}\right) = \int \exp\left(-\frac{U_{\delta e}+U_e}{kT}\right) d\Omega_e, \tag{5}$$

avec

$$Z_e = \int \exp\left(-\frac{U_e}{kT}\right) d\Omega_e \qquad \text{et} \qquad U_e = U - U_{\delta e}.$$

L'intégration exclut les configurations de $\boldsymbol{\delta}$, de sorte que le résultat ne peut pas être immédiatement comparé à celui obtenu dans le cas d'une cavité unique. Le champ $\mathbf{E}_1$ conserve bien la même expression dans les deux cas, mais la moyenne définie par (5) laisse maintenant de côté la contribution $\mathbf{E}_{2,1} = \hat{T}_{2,1}\, \mathbf{m}_2$ de la molécule **2** à ce champ. Nous sommes ainsi amenés à introduire le champ $E_1^{(0)}$ défini par

$$\mathbf{E}_1^{(0)} = \mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_{2,1} + \langle \mathbf{E}_{2,1} \rangle_2, \tag{6}$$

de telle sorte que la moyenne $\langle \mathbf{E}_1^{(0)} \rangle_e$ sur l'ensemble $e$ conduise au même résultat $\langle \mathbf{E}_1 \rangle_{e,2}$ que le calcul du champ de réaction pour la molécule **1** considérée isolément.

Le champ $\mathbf{E}_2^{(0)}$ sera défini d'une manière analogue, et nous poserons

$$U_{\delta e}^{(0)} = -\frac{1}{2}(\boldsymbol{\mu}_1 . \mathbf{E}_1^{(0)} + \boldsymbol{\mu}_2 . \mathbf{E}_2^{(0)}). \tag{7}$$

L'expression (4) de $U_{\delta e}$ s'écrit alors :

$$U_{\delta e} = U_{\delta e}^{(0)} - \frac{1}{2}[\boldsymbol{\mu}_1 . (\mathbf{E}_{2,1} - \langle \mathbf{E}_{2,1} \rangle_2) + \boldsymbol{\mu}_2 . (\mathbf{E}_{1,2} - \langle \mathbf{E}_{1,2} \rangle_1)]. \tag{8}$$

Le terme entre crochets peut être considéré comme relativement petit, ce qui autorise le développement de l'exponentielle dans le calcul de $\bar{\bar{U}}_{\delta e}$ par (5). Nous obtenons ainsi, au premier ordre de ce développement :

$$\bar{\bar{U}}_{\delta e} = \bar{\bar{U}}_{\delta e}^{(0)} + \bar{\bar{u}}_{1,2}, \tag{9}$$

avec

$$\bar{\bar{u}}_{1,2} = -\frac{1}{2}[\boldsymbol{\mu}_1 . (\langle \mathbf{E}_{2,1} \rangle_e - \langle \mathbf{E}_{2,1} \rangle_{e,2}) + \boldsymbol{\mu}_2 . (\langle \mathbf{E}_{1,2} \rangle_e - \langle \mathbf{E}_{1,2} \rangle_{e,1})].$$

$\bar{\bar{u}}_{1,2}$ représente ainsi la correction à l'énergie d'interaction des dipôles **1** et **2** dans le milieu, pour une configuration donnée, relativement à la valeur obtenue en traitant ces dipôles en moyenne.

La moyenne d'une grandeur $G_\delta$ définie sur $\delta$ s'obtient à partir de $\bar{\bar{U}}_{\delta e}$ par

$$\bar{G}_\delta = \frac{\int G_\delta \exp(-(\bar{\bar{U}}_{\delta e}/kT))\, d\omega_1\, d\omega_2}{\int \exp(-(\bar{\bar{U}}_{\delta e}/kT))\, d\omega_1\, d\omega_2}. \tag{10}$$

Le terme $\bar{\bar{U}}_{\delta e}^{(0)}$ est indépendant de la configuration de $\delta$ et s'élimine donc dans (10), de sorte qu'il suffit de conserver $\bar{\bar{u}}_{1,2}$ pour effectuer ce calcul de moyenne. Ces considérations vont être appliquées au calcul du coefficient $g$ de Kirkwood.

CALCUL DU COEFFICIENT $g$ DE KIRKWOOD. — Le facteur de corrélation $g$ est défini [3] par la relation (11) que nous écrivons pour les N molécules polaires de l'unité de volume :

$$\sum_i \sum_j{}' \langle \boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j \rangle = \mathrm{N} \sum_j{}' \langle \boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j \rangle = \mathrm{N}(g-1)\mu^2, \tag{11}$$

la valeur moyenne $\langle \boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j \rangle$ étant calculée par

$$\langle \boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j \rangle = \frac{1}{\mathrm{Z}_\delta} \int (\boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j) \left( \exp - \frac{\bar{\bar{u}}_{ij}}{k\mathrm{T}} \right) d\omega_i \, d\omega_j. \tag{12}$$

Le développement de l'exponentielle, limité au premier ordre conduit à

$$\langle \boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j \rangle = \frac{-1}{(4\pi)^2 k\mathrm{T}} \int (\boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j) \, \bar{\bar{u}}_{ij} \, d\omega_i \, d\omega_j. \tag{13}$$

L'intégrale se présente comme somme de quatre termes correspondant à la structure (9) de $\bar{\bar{u}}_{ij}$. Le terme en $\langle \mathbf{E}_{ij} \rangle_{ei}$ dépend uniquement de $\boldsymbol{\mu}_j$, de sorte que l'intégration (13) sur $d\omega_i$ conduit à un résultat nul. La symétrie de (13) implique que les deux termes en $\langle \mathbf{E}_{ij} \rangle_e$ apportent la même contribution de sorte que l'on peut écrire :

$$\langle \boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2 k\mathrm{T}} \int (\boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j)(\boldsymbol{\mu}_j . \langle \mathbf{E}_{ij} \rangle_e) \, d\omega_i \, d\omega_j. \tag{14}$$

La poursuite du calcul oblige à expliciter $\langle \mathbf{E}_{ij} \rangle_e$ que nous calculerons en remplaçant l'ensemble $e$ par un continuum. Nous désignons par $\mathscr{E}_2$ le champ dans le diélectrique au point $j$, dû au dipôle $\boldsymbol{\mu}_i$. Le champ $\langle \mathbf{E}_{ij} \rangle_e$ peut être considéré comme le champ de cavité correspondant dans $j$. Seule intervient la composante suivant l'axe de cette cavité supposée ellipsoïdale, porteur du moment permanent $\boldsymbol{\mu}_j$. En désignant par $\gamma_1$ le facteur du champ de cavité correspondant à cet axe, nous obtenons :

$$\boldsymbol{\mu}_j . \langle \mathbf{E}_{ij} \rangle_e = \gamma_1 \boldsymbol{\mu}_j . \mathscr{E}_2. \tag{15}$$

Les relations (11), (14) et (15) conduisent à

$$(g-1)\mu^2 = \frac{\gamma_1}{(4\pi)^2 k\mathrm{T}} \sum_j{}' \int (\boldsymbol{\mu}_i . \boldsymbol{\mu}_j)(\boldsymbol{\mu}_j . \mathscr{E}_2) \, d\omega_i \, d\omega_j. \tag{16}$$

L'intégration sur les orientations de $j$ est immédiate, d'où

$$(g-1)\mu^2 = \frac{\gamma_1 \mu^2}{4\pi . 3 k\mathrm{T}} \sum_j{}' \int (\boldsymbol{\mu}_i . \mathscr{E}_2) \, d\omega_i. \tag{17}$$

La marche la plus simple consiste à effectuer la somme sur les différentes molécules $j$ voisines d'une molécule $i$ donnée. Cette somme peut être remplacée par une intégrale, à raison de $\mathrm{N}\,d\tau$ dipôles par unité de volume. Nous obtenons ainsi :

$$\sum_j{}' (\boldsymbol{\mu}_i . \mathscr{E}_2) = \mathrm{N} \int \boldsymbol{\mu}_i . \mathscr{E}_2 \, d\tau, \tag{18}$$

soit, en introduisant le potentiel $V_2$ dont dérive $\mathscr{E}_2$ :

$$(19) \qquad \sum_j{}' (\boldsymbol{\mu}_i . \mathscr{E}_2) = -\mathrm{N} \int \mathrm{div}(\boldsymbol{\mu}_i \mathrm{V}_2)\, d\tau.$$

Cette intégrale de volume peut être remplacée par l'intégrale sur les deux surfaces limitant le continuum, soit d'une part, une sphère $\mathscr{S}$ arbitrairement grande et de l'autre, l'ellipsoïde $e_i$ associé à la molécule $i$ :

$$(20) \qquad \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_j{}' (\boldsymbol{\mu}_i . \mathscr{E}_2) = -\int_{\mathscr{S}} \mathrm{V}_2 \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{n}\, d\sigma + \int_{e_i} \mathrm{V}_2 \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{n}\, d\sigma,$$

la normale unitaire étant dans chaque cas tournée vers l'extérieur (convexité) des surfaces.

L'intégrale sur la surface de la sphère $\mathscr{S}$ de rayon infiniment grand, peut être évaluée en utilisant l'expression de $V_2$ dans l'approximation de la cavité sphérique ([3]), soit

$$(21) \qquad \mathrm{V}_2 = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \frac{\boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3},$$

d'où

$$\int_{\mathscr{S}} \mathrm{V}_2 \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{n}\, d\sigma = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \frac{\mu^2}{3\varepsilon_0}.$$

Pour le calcul de la seconde intégrale, nous utilisons la condition de raccordement $V_1 = V_2$ sur la surface de la cavité. La théorie classique ([3]) conduit, à l'intérieur de l'ellipsoïde, à un champ $\mathscr{E}_1$ uniforme et dirigé suivant l'axe $Ox_1$ porteur du moment permanent. Il vient ainsi :

$$(22) \qquad \int_{e_i} \mathrm{V}_2 \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{n}\, d\sigma = -\mathscr{E}_1 \int x_1 \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{n}\, d\sigma = -\mathscr{E}_1 \mu v_0,$$

où $v_0$ désigne le volume de la cavité ellipsoïdale.

Le champ électrique $\mathscr{E}_1$ dans l'ellipsoïde de permittivité intérieure $\varepsilon_\infty$ et doué d'une polarisation permanente, doit être distingué du champ de réaction qui est $\mathscr{E}_1(\varepsilon) - \mathscr{E}_1(1)$. Son expression qui se déduit de relations classiques est

$$(23) \qquad \mathscr{E}_1 = -\frac{\mu}{\varepsilon_0 v_0} \frac{\mathrm{A}_1(1 - \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_1 \varepsilon_\infty)}{(1 - \mathrm{A}_1)\varepsilon + \mathrm{A}_1 \varepsilon_\infty},$$

$A_1$ désignant le coefficient de champ dépolarisant suivant la direction **1** du moment permanent.

En réunissant à (21) dans le calcul de (20), nous obtenons une expression qui devient nulle pour une molécule isotrope ($A_1 = 1/3$). Sa réduction fait apparaître le coefficient d'anisotropie $\xi_1 = A_1 - (1/3)$. En supposant ce coefficient petit devant l'unité, nous obtenons en première approximation :

$$(24) \qquad -\sum_j{}' (\boldsymbol{\mu}_i . \mathscr{E}_2) = \frac{\mathrm{N}\xi_1 \mu^2}{\varepsilon_0} \frac{5\varepsilon\varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty^2 + 4\varepsilon - \varepsilon_\infty}{(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)^2}.$$

L'orientation de $\boldsymbol{\mu}_i$ n'intervient pas, de sorte que l'intégration sur $d\omega_i$ dans (17) est immédiate et conduit à

$$g - 1 = \frac{\xi_1 \gamma_1 N \mu^2}{3 \varepsilon_0 k T} \frac{5 \varepsilon \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty^2 + 4 \varepsilon - \varepsilon_\infty}{(2 \varepsilon + \varepsilon_\infty)^2}. \tag{25}$$

L'approximation considérée des anisotropies faibles, permet d'utiliser le modèle de la cavité sphérique pour évaluer $\gamma_1$ ainsi que la quantité $N \mu^2/kT$, en utilisant la relation de Onsager. Nous obtenons ainsi la relation définitive

$$g = 1 + 9 \xi_1 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(5 \varepsilon \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty^2 + 4 \varepsilon - \varepsilon_\infty)}{(2 \varepsilon + 1)(2 \varepsilon + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_\infty + 2)^2}. \tag{26}$$

Ce facteur est susceptible de prendre une valeur différant d'une manière appréciable de l'unité, même pour une anisotropie faible. Aussi le cas limite d'une molécule isotrope, qui exigerait un développement plus poussé de $\exp(-\bar{\bar{u}}_{ij}/kT)$, présente-t-il vraisemblablement un intérêt réduit.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) J. Barriol, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 637.
(2) *Colloque International : Moments électriques moléculaires et propriétés des fluides*, juillet 1974, Nancy.
(3) C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization* I, Elsevier Sc. Pub. Company, Amsterdam, 1973.

*Université de Nancy I,*
*Laboratoire de Chimie théorique,*
*E. R. A. n° 22 du C. N. R. S.,*
Case officielle 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Énergies d'activation de diffusion de l'eau et de l'ion potassium dans les gels de ϰ et λ-carraghénanes et leurs relations avec le mécanisme de gélification.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Chanal** et **Michel Audran**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure de l'énergie d'activation de diffusion de l'eau et de l'ion potassium dans les gels de ϰ et λ-carraghénanes permet de montrer que le processus de diffusion de l'eau dans l'eau ne semble pas être modifié par la présence des carraghénanes; d'autre part les valeurs significativement plus élevées des énergies d'activation de l'ion potassium dans les ϰ et les λ-carraghénanes mettent bien en évidence l'engagement plus important de cet ion dans les structures de ces gels.

La méthode par diffusion brownienne appliquée à l'étude des intéractions ions-polyélectrolytes nous a permis de montrer dans le cas des systèmes ions sodium et potassium et carraghénanes de types divers des différences importantes dans les possibilités de transfert de ces deux ions suivant les carraghénanes étudiés [(1), (2)]; l'ion potassium présentant en effet une rétention nettement plus importante dans les ϰ et les ι-carraghénanes par rapport à l'ion sodium alors que ce n'est pas le cas pour les λ-carraghénanes.

La participation probable de l'ion potassium à la structure de certains types de gels de carraghénanes nous a amenés à mesurer l'énergie d'activation de cet ion dans les gels de ϰ et de λ-carraghénanes et à la comparer à la valeur correspondante en solution aqueuse afin d'en tirer des renseignements sur la nature du mécanisme de diffusion et par suite sur l'importance de l'engagement du potassium dans la structure de ces deux types de carraghénanes. De même la mesure de l'énergie d'activation de l'eau dans ces deux carraghénanes nous a conduit également à envisager l'influence possible de ces deux supports sur le processus de diffusion de l'eau dans l'eau.

Les mesures des énergies d'activation de l'ion potassium et des molécules d'eau dans le ϰ et le λ-carraghénane potassique à 5 % préparé dans une solution de KCl 0,05 M ainsi que la mesure de l'énergie d'activation de l'ion potassium en solution ont donc été effectuées en déterminant les valeurs des coefficients de diffusion de l'eau et du potassium à cinq températures comprises entre 4 et 25°; la méthode de diffusion utilisée est celle en régime variable appliquée à des tubes de section uniforme ouverts à une extrêmité et renfermant les gels; l'utilisation des traceurs radioactifs a permis le dosage des particules diffusantes par des méthodes de comptage appropriées : l'eau tritiée, par la méthode en scintillation liquide et le $^{42}K$ par effet Cerenkov.

La théorie cinétique de la diffusion permet de relier le coefficient de diffusion à l'énergie d'activation en utilisant l'équation classique, type Arrhenius :

$$D = A \exp\left(-\frac{W}{RT}\right),$$

avec D, coefficient de diffusion à la température T; W, énergie d'activation exprimée en kilocalories par mole; si la variation de Log D en fonction de 1/T est linéaire, on peut

calculer W à partir de la valeur de la pente de la droite représentative correspondante

$$W = -2,3\,R\,(\Delta \log D/\Delta(1/T)).$$

Sur chaque courbe correspondant à un type d'expérience un test de linéarité a été effectué, qui montre dans tous les cas que les regressions considérées ne diffèrent pas de façon significative d'une régression linéaire et confirme bien que la variation de Log D en fonction de 1/T est linéaire ce qui permet ainsi de calculer l'énergie d'activation.

Les valeurs des pentes des cinq droites ainsi obtenues ainsi que celles des énergies d'activation calculées à partir de ces pentes sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

| Particule diffusante | Milieu de diffusion | ΔLog D/Δ (1/T) | Énergie d'activation (kcal/mole) |
|---|---|---|---|
| $K^+$ ............ | ϰ-carraghénane | −0,01142 | 5,27 |
| $K^+$ ............ | λ-carraghénane | −0,01018 | 4,71 |
| $K^+$ ............ | KCl 0,05 M | −0,00969 | 4,39 |
| $H_2O$ ........... | ϰ-carraghénane | −0,01086 | 5,03 |
| $H_2O$ ........... | λ-carraghénane | −0,01113 | 5,07 |

Pour savoir si les valeurs des énergies d'activation de diffusion de chaque particule diffusante dans les deux types de gels et dans les solutions aqueuses correspondantes étaient significativement différentes il a été nécessaire de déterminer si les écarts entre les coefficients angulaires des droites correspondantes étaient significatifs ou non; pour cela des tests de *t* ont été réalisés sur les valeurs des pentes que l'on voulait comparer deux à deux et ont permis de montrer que la différence entre les valeurs des pentes était significative au niveau de probabilité de 1 % dans les comparaisons respectives de l'énergie d'activation de diffusion du potassium, d'une part, dans le ϰ et le λ-carraghénane et d'autre part dans le ϰ-carraghénane et le KCl 0,05 M; la différence entre les valeurs des pentes correspondant à l'énergie d'activation de diffusion du potassium dans le λ-carraghénane et dans le KCl 0,05 M étant significative au niveau de probabilité de 5 %.

On peut noter tout d'abord que la valeur de l'énergie d'activation de diffusion de l'eau est, aux erreurs d'expérience près, la même dans le ϰ et dans le λ-carraghénane potassique : respectivement 5,03 et 5,07 kcal/mole. Ces valeurs bien que légèrement supérieures à celles de l'énergie d'activation de diffusion de l'eau dans l'eau et de l'eau dans les gels de gélatine (4,90 kcal/mole) mesurées au laboratoire ([3]) montrent que la diffusion de l'eau dans les carraghénanes est régie par le même mécanisme que la diffusion de l'eau dans l'eau et justifient ainsi le choix de l'eau comme particule diffusante pour l'étude des facteurs mécaniques de tels milieux ([4]).

Les valeurs de l'énergie d'activation de diffusion de l'ion potassium dans le λ et dans le ϰ-carraghénane, significativement supérieures à celles de ce même ion dans une solution de KCl 0,05 M mettent en évidence l'engagement des ions potassium dans la structure de ces deux types de carraghénanes. Enfin la valeur plus élevée de l'énergie d'activation

du potassium dans le $\varkappa$-carraghénane dont la capacité d'échange est pourtant inférieure à celle du $\lambda$ permet de conclure à un engagement plus important de cet ion dans la structure du $\varkappa$-carraghénane.

(*) Séance du 23 décembre 1974.


(1) J. L. CHANAL, J. BONTOUX, M. AUDRAN et J. GARRIC, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1609.

(2) J. L. CHANAL, J. BONTOUX et M. AUDRAN, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 853.

(3) P. AUSSEL, J. L. CHANAL et R. MARIGNAN, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 25, 1965, p. 145.

(4) M. AUDRAN, *Étude par la méthode de diffusion des interactions ions-polyélectrolytes* [*Thèse Doctorat d'Université* (Pharmacie), Montpellier, 1974].



*Laboratoire de Physique,*
*Faculté de Pharmacie,*
*avenue Charles-Flahaut,*
34000 *Montpellier.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés thermodynamiques de la wüstite solide au-dessous de* 911°C. Note (*) de M. **Pierre Vallet**, transmise par M. Georges Champetier.

La wüstite solide n'a pas les mêmes propriétés de part et d'autre de 911°C. Dans cette Note, on propose un moyen de calculer les propriétés de la wüstite solide au-dessous de 911°C. Trois variétés sont suggérées $W'_1$, $W'_2$ et $W'_3$ leurs caractéristiques numériques sont données. Ces valeurs numériques permettent de calculer les limites de phases entre : 1° le fer $\alpha$ et $W'_1$ 2° la magnétite et $W_3$, 3° $W'_1$ et $W'_2$, 4° $W'_2$ et $W'_3$, 5° $W'_1$ et $W_3$ (cette dernière est métastable).

1. INTRODUCTION. — Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué que la wüstite solide n'a pas les mêmes propriétés de part et d'autre de 911°C. Cela apparaissait dès la Thèse de P. Raccah (2) mais faute de pouvoir exprimer les propriétés de la wüstite au-dessous de 911°C, nous avions dû négliger cet aspect des phénomènes, en extrapolant les propriétés de la wüstite de haute température W ($\theta > 911$°C) à la wüstite de basse température W' ($\theta < 911$°C). Nous tentons maintenant de préciser les propriétés de cette dernière wüstite W'.

De part et d'autre de 911°C, à la température absolue T, le logarithme décimal $l'$ de la pression d'oxygène $p'$ en équilibre avec une wüstite de composition définie par la formule $FeO_x$, est une fonction linéaire de $x$ :

(1) $$l' = \log p' = M x + N.$$

Au-dessus de 911°C, pour chacune des trois variétés $W_i$ de W ($i = 1$, 2 ou 3), $M_i$ et $N_i$ sont des fonctions linéaires de 1/T :

(2) $$M_i = a_i T^{-1} + b_i,$$

(3) $$N_i = c_i T^{-1} + c_i.$$

Les valeurs numériques de $a_i$, $b_i$, $c_i$ et $d_i$ ont été données pour les trois wüstites $W_i$ (3). Par suite, $l'$ a la forme suivante :

(4) $$l' = (a_i T^{-1} + b_i) x + c_i T^{-1} + d_i$$

pour la variété de wüstite $W_i$.

2. PROPRIÉTÉS DE LA WÜSTITE W'. — Au-dessous de 911°C, les équations de type (1) résultant des 115 mesures de P. Raccah [(2), (3)], effectuées à 11 températures distinctes de 900 à 800°C, permettent de calculer $l'$ pour des valeurs de $x$ régulièrement espacées de 1,055 à 1,115 dans le domaine d'existence de W'. On trouve alors que, pour une valeur donnée de $x$, $l'$ est une fonction linéaire de 1/T :

(5) $$l' = A T^{-1} + B.$$

Aux valeurs de $x$ utilisées, le coefficient de corrélation linéaire entre $l'$ et 1/T est compris entre 0,999 2 et 0,999 8.

Si on représente graphiquement les variations de A et B en fonction de $x$, on constate que les points représentatifs s'alignent sensiblement suivant trois droites distinctes. Il semble donc exister trois variétés $W'_i$ ($i = 1$, 2 ou 3) au-dessous de 911°C comme aux températures plus élevées. Elles sont caractérisées respectivement par les coefficients des fonctions linéaires suivantes :

$$A_i = a'_i x + c'_i, \tag{6}$$

$$B_i = b'_i x + d'_i. \tag{7}$$

Le tableau donne les valeurs de $a'_i$, $c'_i$, $b'_i$ et $d'_i$ telles qu'elles résultent de nos calculs pour les trois variétés $W'_i$. On peut voir que A est de l'ordre de −29 000 et varie assez peu tandis que B est de l'ordre de 9 et varie davantage, entre 8 et 10 sensiblement.

TABLEAU

| | $a'_i$ | $c'_i$ | $b'_i$ | $d'_i$ |
|---|---|---|---|---|
| $W'_1$ ............. | −10 260 | −18 155,1 | 27,960 | −21,386 6 |
| $W'_2$ ............. | − 2 700 | −26 189,5 | 23,700 | −16,895 5 |
| $W'_3$ ............. | −21 580 | − 5 607,7 | 44,240 | −39,294 6 |

L'élimination de $A_i$ et $B_i$ entre les équations (5), (6) et (7) conduit à l'équation suivante, en groupant convenablement les termes en $x$ :

$$l' = (a'_i T^{-1} + b_i) x + c'_i T^{-1} + d'_i. \tag{8}$$

Cette équation a même forme que l'équation (4) de sorte que toutes les considérations théoriques développées antérieurement à propos de la wüstite W, notamment quant au calcul de ses propriétés thermodynamiques ([4]), s'appliquent aux trois variétés $W'_i$, les coefficients $a'_i$, $b'_i$, $c'_i$ et $d'_i$ de $W'_i$ jouant exactement le même rôle que leurs homologues $a_i$, $b_i$, $c_i$ et $d_i$ de $W_i$.

On notera que les coefficients du tableau sont très différents de ceux que nous avons donnés pour $W_i$ ([3]).

3. ÉQUATIONS DES LIMITES DES DIVERSES PHASES. — A. *Frontières externes du domaine de* W'. — Compte tenu des mesures récentes de B. Touzelin ([5]), en excellent accord avec celles de C. Carel ([1]), on trouve pour la frontière entre $W'_1$ et le fer α :

$$l'_{0\alpha} = -27\,856\,T^{-1} + 7{,}027\,5 \tag{9}$$

et pour la frontière entre $W'_3$ et la magnétite :

$$l'_{1a} = -33\,913\,T^{-1} + 14{,}010\,7. \tag{10}$$

Les coefficients de corrélation linéaire entre $l'_{0\alpha}$ ou $l'_{1a}$ et 1/T valent respectivement 0,999 998 et 0,999 991. Les intervalles de confiance avec lesquels $l'_{0\alpha}$ et $l'_{1a}$ sont définis par les équations (9) et (10) ont pour valeurs respectives ± 0,020 et ± 0,053, au seuil de probabilité usuel 0,05.

Ces nouvelles équations donnent pour la température du point triple de G. Chaudron T = 867,36 K, soit θ = 594,2°C, valeur un peu plus élevée que celle de notre Note précédente ([1]).

En égalant $l'_{0\alpha}$ donné par l'équation (9) et la valeur de $l'$ fournie par l'équation (8) avec les coefficients de $W'_1$, on obtient une autre forme de l'équation de la frontière entre le fer $\alpha$ et $W'_1$ :

(11) $$x = (28{,}4141\,T - 9\,700{,}9) : (27{,}960\,T - 10\,260).$$

En procédant de même entre l'équation (10) et l'équation (8) en utilisant les coefficients de $W'_3$, on parvient à une nouvelle forme de l'équation de la frontière entre la magnétite et $W'_3$ :

(12) $$x = (53{,}305\,3\,T - 28\,305{,}3) : (44{,}240\,T - 21\,580).$$

A 1 184 K ou 911°C, l'équation (11) donne $x = 1{,}048\,0$ et l'équation (12), $x = 1{,}130\,2$ : ces valeurs définissent l'intervalle de non stœchiométrie le plus élevé de la wüstite W'. A 867,36 K, les deux équations donnent la même valeur $x = 1{,}067\,8$.

B. *Frontières internes du domaine de* W'. — Elles s'obtiennent comme pour W (6), en égalant deux équations (8) utilisant respectivement les coefficients du tableau relatifs à deux wüstites distinctes. Ainsi, la frontière entre $W'_1$ et $W'_2$ a pour équation :

(13) $$x = (4{,}491\,1\,T - 8\,034{,}4) : (4{,}260\,T - 7\,560).$$

De même, la frontière entre $W'_2$ et $W'_3$ a comme équation :

(14) $$x = (20\,581{,}8 - 22{,}399\,1\,T) : (18\,880 - 20{,}540\,T).$$

Enfin, entre ces deux frontières stables, se trouve la frontière métastable entre $W'_1$ et $W'_3$ ayant pour équation :

(15) $$x = (12\,547{,}4 - 17{,}908\,T) : (11\,320 - 16{,}280\,T).$$

On constate que les brisures des isothermes de P. Raccah [(2), (3)] ou celle de C. Picard et M. Dode (7) se placent au voisinage des trois frontières précédentes, sauf à 850 et 860°C.

4. Vérification. — En calculant $l'$ pour les 115 valeurs expérimentales de $x$ de P. Raccah [(2), (3)] au moyen des équations ci-dessus, on obtient des valeurs parfois identiques et souvent très proches des valeurs expérimentales. L'écart quadratique moyen vaut 0,022 6 en $W'_1$, 0,020 7 en $W'_2$ et 0,018 6 en $W'_3$. Pour les 115 mesures, il vaut 0,020 5.

(*) Séance du 6 janvier 1975.

(1) P. Vallet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4396.
(2) P. Raccah, *Thèse*, série B, n° d'ordre 8, n° de série 7, Rennes, 1962.
(3) P. Vallet et P. Raccah, *Rev. Metall. (Mém. Scient.)* 62, 1965, p. 1.
(4) P. Vallet, C. Carel et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4028.
(5) B. Touzelin, *Thèse*, série A, n° d'ordre 1302, Orsay, 1974.
(6) P. Vallet et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.
(7) C. Picard et M. Dode, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2486.

5, *rue Monticelli*,
75014 *Paris*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude calorimétrique et par effet Raman des complexes entre* $ZnBr_2$ *et* LiBr *en solution organique.* Note (*) de M^me^ **Danielle Paoli** et M. **Martial Chabanel**, transmise par M. Jean Barriol.

Les complexes entre $ZnBr_2$ et LiBr ont été étudiés dans le carbonate de propylène, l'acétate d'éthyle et le carbonate de diméthyle. La formation des complexes 1-1 et 1-2 est pratiquement totale aux concentrations étudiées. L'enthalpie de formation du complexe 1-1 est grande (−8 à −10 kcal/mole) et dépend peu du solvant alors que celle du complexe 1-2 est plus faible et en dépend beaucoup plus.

En solution dans l'eau ou dans les solvants organiques l'ion $Zn^{2+}$ est susceptible d'être complexé par les ions $Br^-$. Le nombre d'ions fixés peut aller de un à quatre. Dans l'eau chacune des espèces a un spectre Raman caractéristique [(1), (2)]. Dans les solvants peu ionisants les mesures diélectriques permettent d'étudier la molécule de bromure de zinc et aussi de mettre en évidence les tri et tétrabromozincate de lithium (3).

Dans ce travail les complexes formés entre $ZnBr_2$ et LiBr ont été étudiés par calorimétrie et l'étude a été complétée par spectrométrie Raman. Les solvants étudiés ont des basicités voisines, dans l'échelle du pouvoir donneur vis-à-vis de $SbCl_5$ [(4), (5)], mais des constantes diélectriques très différentes. Les valeurs de ces deux paramètres sont indiquées entre parenthèses pour les trois solvants qui sont le carbonate de propylène (15 et 64), l'acétate d'éthyle (17 et 6,0) et le carbonate de diméthyle (15 et 3,1). Les basicités étant faibles, aucun de ces solvants n'est fortement ionisant (6).

La méthode de Job [(7), (8)] a été appliquée à l'étude calorimétrique. Les mesures sont faites dans un calorimètre « Setaram » à flux du type CRMT. Les solutions de $ZnBr_2$ et de LiBr ont même concentration $c$. On les mélange en proportion variable dans une cellule dont le volume est égal à 50 $cm^3$. Sur la figure la chaleur dégagée $q$, ramenée à 50 $cm^3$ de mélange, a été portée en fonction de la fraction molaire $x$ de LiBr dans le mélange LiBr-$ZnBr_2$. Chaque point représente la valeur moyenne de deux ou trois mesures. Celles-ci sont reproductibles à 1 % près environ. Les solutions de départ sont en concentration égale à 0,1 mole/l. Les chaleurs de dilution de LiBr et de $ZnBr_2$ sont faibles devant les chaleurs de mélange.

TABLEAU I

*Enthalpie de formation des complexes* (kcal/mole)

| | Carbonate de propylène | Acétate d'éthyle | Carbonate de diméthyle |
|---|---|---|---|
| $\Delta H_{23}$.......... | −8,2 | −8,6 | −10,1 |
| $\Delta H_{34}$.......... | −6,7 | – | − 2,4 |

Dans les trois cas la courbe obtenue est une ligne brisée, ce qui correspond donc à des complexes parfaits à la concentration étudiée. Les cassures correspondent aux stœchiométries 1-1 et 1-2. Cependant, dans l'acétate d'éthyle, la cassure relative au complexe 1-2 n'apparaît pas. Deux hypothèses sont possibles : ou bien ce complexe se forme mais son enthalpie de formation à partir du complexe 1-1 est faible, ou bien ce complexe ne

se forme pas. La spectrométrie Raman montrera qu'il faut retenir la première interprétation. Par contre, le complexe 1-1 dans ce solvant est parfait au moins jusqu'à $c = 0,02$ mole/l; en effet la chaleur dégagée est proportionnelle à $c$ dans le domaine 0,02 — 0,1 mole/l. Il en est de même du complexe 1-2 dans le carbonate de propylène.

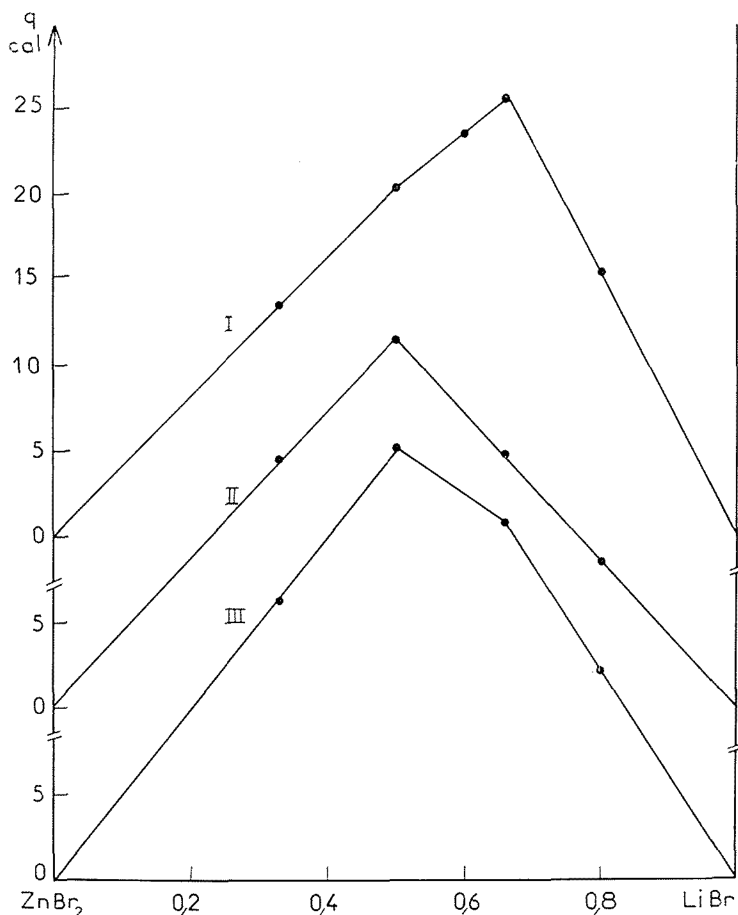



Fig. 1

Courbes de chaleur de mélange $ZnBr_2$-LiBr.

I. Carbonate de propylène.
II. Acétate d'éthyle.
III. Carbonate de diméthyle.

De ces résultats on déduit les enthalpies de formation des complexes. Elles sont notées $\Delta H_{23}$ pour $ZnBr_3^-$ formé à partir de $ZnBr_2$ et $\Delta H_{34}$ pour $ZnBr_4^{2-}$ formé à partir de $ZnBr_3^-$. Les incertitudes sont de l'ordre de $\pm$ 0,2 kcal/mole.

L'étude des solutions a été également faite par spectrométrie Raman. Pour des raisons de sensibilité la valeur de la concentration $c$, utilisée dans la méthode de Job, a été prise égale à 0,5 mole/l. Cette étude n'a pas été possible dans le carbonate de diméthyle car

il apparaît une démixtion dans ce domaine de concentration. Dans ces conditions la raie Raman attribuée à la vibration symétrique $\nu_1$ des différentes espèces est suffisamment intense. Les attributions faites par Macklin et Plane en solution dans l'eau (2) et par Waters et coll. dans le phosphate de tributyle (9) ont été utilisées. L'ensemble des résultats est donné dans le tableau II. On remarque que la fréquence de $ZnBr_2$ est ici un peu plus élevée que dans l'eau ou dans le phosphate de tributyle. Elle est cependant moins élevée qu'à l'état gazeux où la molécule est linéaire ($\bar{\nu}_1 = 230\ cm^{-1}$). Ceci est en accord avec une solvatation assez faible dans nos solvants, liée à une basicité modérée. La fréquence la plus basse correspond bien au solvant le plus basique, c'est à dire l'acétate d'éthyle.

Tableau II

*Fréquences de vibration* $\bar{\nu}_1$ *exprimées en* $cm^{-1}$

| | Eau (2) | Phosphate de tributyle (9) | Carbonate de propylène | Acétate d'éthyle | Carbonate de diméthyle |
|---|---|---|---|---|---|
| $ZnBr_2$........ | 206 | 208 | 218 | 211 | 215 |
| $ZnBr_3^-$....... | 183 | 182 | 184 | 182 | - |
| $ZnBr_4^{2-}$...... | 171 | 167 | 168 | 168 | - |

A la concentration étudiée, les complexes formés sont pratiquement parfaits, y compris dans l'acétate d'éthyle; l'enthalpie de formation du complexe 1-2 dans ce solvant est faible, puisqu'on ne le détecte pas par calorimétrie. La basicité relativement forte de l'acéte d'éthyle est probablement un des facteurs qui explique la faible valeur de cette enthalpie. Cependant d'autres facteurs interviennent aussi car l'enthalpie de formation du complexe 1-1 varie peu avec le solvant. On peut penser aux facteurs stériques et aux associations entre les ions complexes et l'ion lithium. En tout cas la constante diélectrique du solvant ne joue pas un rôle prédominant dans l'enthalpie de formation de ces complexes.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

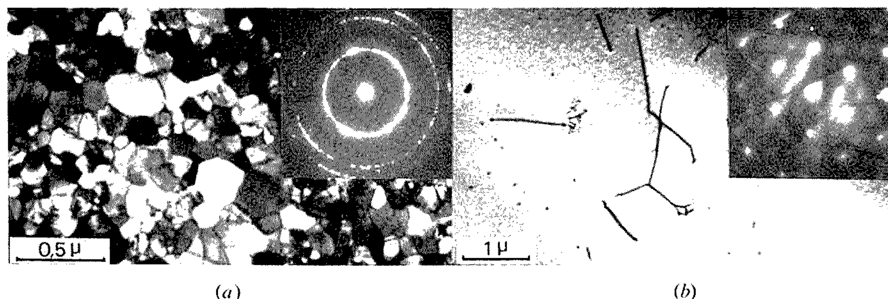
(1) M. L. Delwaulle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1294.
(2) J. W. Macklin et R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 821.
(3) P. Bonnet et M. Chabanel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1280.
(4) G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 377.
(5) V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer-Verlag, Wien-New York, 1968, p. 142.
(6) C. Ménard, B. Wojtkowiak et M. Chabanel, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 553.
(7) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.
(8) S. K. Siddhanta, *J. Indian Chem. Soc.*, 25, 1948, p. 579.
(9) D. N. Waters, E. L. Short, M. Tharwat et D. F. C. Morris, *J. Mol. Struct.*, 17, 1973, p. 389.

*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,*
*U. E. R. de Chimie,*
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes capacité différentielle-potentiel, dans le cas d'électrodes d'or en couches minces, au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium.* Note (*) de MM. **Jean Lecœur**, **Claude Sella**, M$^{me}$ **Léa Tertian** et M$^{lle}$ **Antoinette Hamelin**, présentée par Jean-Jacques Trillat.

Des couches polycristallines d'or dont la surface est constituée de faces (111), sont polarisées au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium. En enregistrant les courbes capacité différentielle-potentiel C (E), on trouve que le potentiel du minimum de capacité, voisin du potentiel de charge nulle, est situé à (+ 0,33 ± 0,02) V/(e. c. s.), valeur identique à celle obtenue sur une face (111) d'un monocristal massif.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que la détermination du potentiel de charge nulle, par mesure de la capacité différentielle C en fonction du potentiel El sur monocristaux massifs d'or d'orientation cristallographique (111) au contact de solu, tions aqueuses de fluorure de sodium, nécessite pour obtenir des résultats reproductible- certaines conditions expérimentales et en particulier un polissage électrolytique final des monocristaux (2). Toutefois la structure superficielle des électrodes après ce traitemens est difficile à caractériser à l'échelle atomique, ce qui ne permet pas une interprétation rigoureuse des résultats. C'est pourquoi il a paru intéressant d'effectuer des mesures électrochimiques comparatives sur des couches d'or d'orientation (111) déposées sous vide.




(*a*) (*b*)

Fig. 1. — Micrographie électronique et microdiffraction électronique en transmission de couches d'or (1 200 Å), obtenues par :

(*a*) Pulvérisation cathodique sur mica à 450°C. « Structure fibreuse » [111] [anneaux (220), (422) et (440)].

(*b*) Évaporation sous vide sur mica à 550°C : épitaxie (111).

Deux types de couches (1 000 à 1 500 Å d'épaisseur) sont étudiées. Les premières sont obtenues par pulvérisation cathodique triode d'une cible d'or sous une pression d'argon d'environ $6.10^{-4}$ Torr sur des lamelles de mica fraichement clivées à l'air et chauffées à 450°C. Ces couches polycristallines (*fig.* 1 *a*) sont continues et formées de grains de quelques dizièmes de micron ayant en commun un axe [111], très sensiblement perpendiculaire au substrat, autour duquel ils ont une orientation azimuthale quelconque (structure « fibreuse » [111]). La surface des dépôts est donc essentiellement constituée de faces (111) de ces microcristaux.

Les secondes, des couches orientées (111) par épitaxie (*fig.* 1 *b*), sont préparées par évaporation thermique sur mica chauffé à 550°C dans un vide d'environ $5.10^{-7}$ Torr. Elles sont constituées de plages monocristallines dont les faces (111) parallèles au substrat ne présentent entre elles pratiquement pas de désorientation azimuthale. Les dimensions latérales de ces plages varient de quelques microns à quelques dizaines de microns. La présence de lignes de Kikuchi sur le diagramme de diffraction est l'indice de la perfection cristalline du dépôt. Ce type de couche peut être considéré, au point de vue structure,

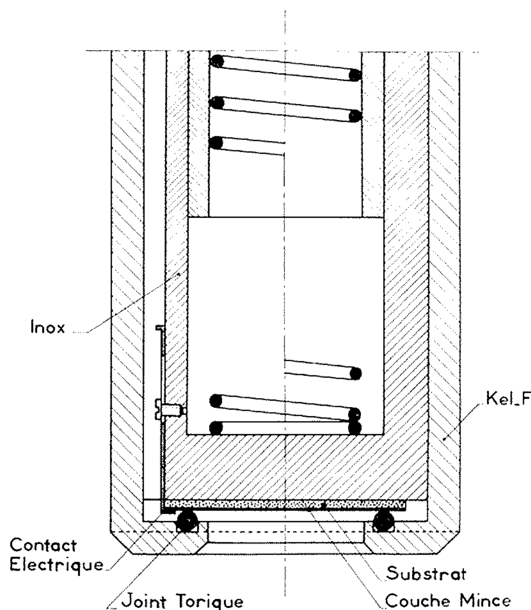



Fig. 2. — Schéma du porte-électrode.

comme intermédiaire entre une couche du premier type (structure « fibreuse » [111]) et une face (111) d'un monocristal massif.

Pour étudier électrochimiquement ces couches d'or, nous avons conçu un porte-électrode (*fig.* 2) dans lequel un joint torique en viton assure l'étanchéité et définit la surface apparente de travail à mieux de 3 %.

Le montage des échantillons étant fait à l'air, les surfaces des couches d'or sont partiellement contaminées lorsqu'on les plonge dans la solution électrolytique. On effectue donc préalablement à l'enregistrement des courbes C (E) une série de cycles de balayages en potentiel, dans le domaine de polarisation (— 0,8 à + 1,2) V/(e. c. s.), afin de désorber les impuretés lors des oxydations successives (2). Après une dizaine de cycles environ, la courbe intensité-potentiel I (E) atteint sa forme définitive (*fig.* 3). La courbe C (E) est alors enregistrée dans le domaine de polarisation à (— 0,4 à + 0,6) V/(e. c. s.) (*fig.* 4). Les mesures électrochimiques effectuées dans ces conditions conduisent à des résultats identiques pour les dépôts pulvérisés et pour les dépôts évaporés.

Les courbes des figures 3 et 4, permettant de comparer des mesures faites sur couches orientées et sur monocristaux massifs, révèlent une grande similitude de comportement électrochimique. On constate cependant une certaine dispersion des résultats qui peut

avoir diverses origines. On peut admettre par exemple, un rapport « surface réelle sur surface apparente » plus proche de l'unité pour les couches orientées que pour les monocristaux polis, ce qui expliquerait pour ces derniers des valeurs de C plus élevées (*fig.* 4).

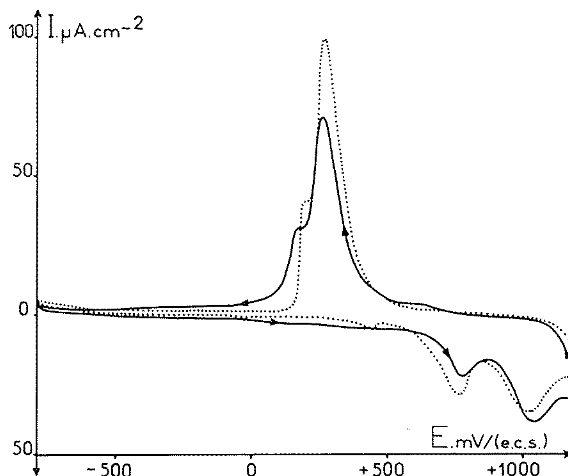
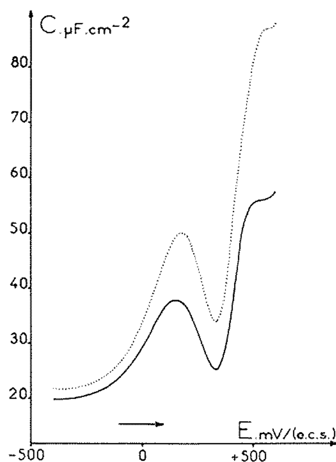



Fig. 3. — Courbes I (E) en solution NaF 0,01 M, à 25°C. Vitesse de balayage 10 mV.s$^{-1}$.
——— couches d'orientation (111) déposées sur mica; (*fig.* 1).
........ face (111) d'un monocristal massif.



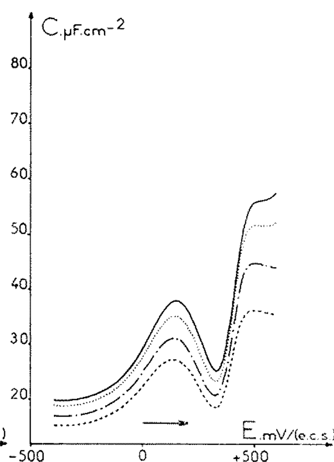




Fig. 4 Fig. 5

Fig. 4. — Courbes C (E) en solution NaF 0,01 M, à 25°C.
Vitesse de balayage 10 mV.s$^{-1}$, fréquence 12 Hz.
——— couches d'orientation (111) déposées sur mica; (*fig.* 1).
........ face (111) d'un monocristal massif.

Fig. 5. — Couches minces sur mica :
influence de la fréquence du signal alternatif en solution NaF 0,01 M, à 25°C.
Vitesse de balayage 10 mV.s$^{-1}$.

——— 12 Hz, — · — · — 40 Hz,
........ 20 Hz, – – – – 80 Hz.

Notons que lors d'une étude similaire ([3]) cette possibilité avait déjà été admise. Par ailleurs, une contamination résiduelle de la surface des couches, malgré les quelques cycles de nettoyage préalable, peut être responsable des valeurs de C plus faibles (*fig.* 4) et expliquer les légers retards à l'oxydation et à la réduction observés sur la courbe I (E) (*fig.* 3).

La dispersion de la capacité différentielle en fonction de la fréquence du signal alternatif imposé (*fig.* 5) peut provenir : d'une part de la géométrie de l'électrode de mesure et d'autre part des courants faradiques résiduels subsistant dans le domaine de polarisation (– 0,4 à + 0,6) V/(e. c. s.).

Toutefois, le résultat essentiel de cette étude reste le fait qu'à la précision des mesures près, le potentiel du minimum de capacité, voisin du potentiel de charge nulle, est le même pour les trois types d'électrodes (+ 0,33 ± 0,02) V/(e. c. s.). De cette observation nous pouvons tirer deux conclusions. Premièrement le polissage électrochimique des monocristaux ([2]) conduit, en majeure partie, à un arrangement atomique superficiel dont le comportement électrochimique est semblable à celui d'une face (111). Deuxièmement l'influence des joints de grains à la surface d'électrodes polycristallines qui restait jusqu'à présent un facteur d'incertitude dans l'interprétation théorique des courbes C (E) ([4]) semble négligeable. En effet, à la précision des mesures près, le potentiel de charge nulle est le même pour les trois types de surface (couches microcristallines présentant une texture « fibreuse » d'axe [111], couches épitaxiques (111) présentant des plages monocristallines de grandes dimensions, face (111) de monocristaux massifs). En définitive, ces conclusions confirment le concept suivant lequel le potentiel de charge nulle, lié au travail d'extraction des électrons ([5]), est un paramètre électrochimique essentiellement caractéristique de l'arrangement atomique superficiel prédominant.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

([1]) J. Lecœur et A. Hamelin, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1081.

([2]) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.

([3]) R. Adzic, J. Horkans, B. D. Cahan et E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 120, n° 9, 1973, p. 1219.

([4]) G. Valette et A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 45, 1973, p. 301.

([5]) A. Frumkin, *Svensk. khim. Tid.*, 300, 1965, p. 77.

*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
*Laboratoire de Physique des Matériaux du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Adaptation des sorties synchrones d'un générateur de signaux multisegments pour la programmation des méthodes électrochimiques en courant continu.* Note (*) de MM. **Daniel Deroo**, **Michel Forestier**, **Bernard Le Gorrec** et **Jean-Claude Rouveyre**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous présentons un circuit simple permettant la programmation des méthodes électrochimiques en courant continu. Ce circuit utilise les sorties synchrones des générateurs de signaux multisegments commercialisés. De nombreuses séquences de travail peuvent être ainsi réalisées sans intervention manuelle de l'expérimentateur, et par conséquent conduire à des résultats expérimentaux plus reproductibles.

L'utilisation des méthodes potentiostatiques, galvanostatiques, potentiocinétiques, coulométriques, etc. pour l'étude des systèmes électrochimiques est grandement facilitée depuis l'apparition sur le marché de générateurs de fonctions multisegments program-

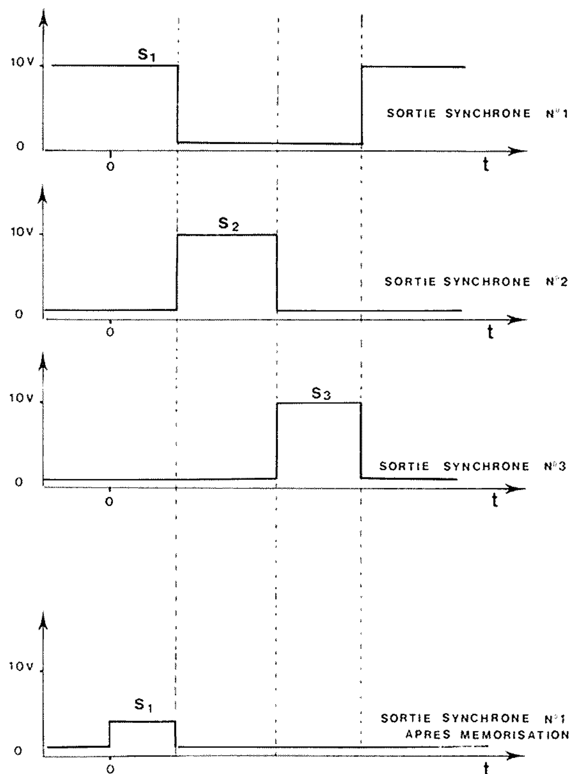



Fig. 1. — Signaux de sorties synchrones du générateur multisegments « Tacussel TP-PRT ».

mables. Cependant la multiplicité des fonctions désirées fait que ces générateurs ne sont pas toujours adaptés à la réalisation de séquences successives sans intervention manuelle de l'expérimentateur.

Afin d'utiliser pleinement les possibilités de ces générateurs, « TP-PRT Tacussel » par exemple, nous avons réalisé un circuit, commandé par leurs sorties synchrones permettant de programmer les fonctions suivantes dont la liste n'est pas exhaustive :

– Intensiostatique ou potentiostatique (I-P);

– Repos ou travail (R-T);

– Synchronisation d'enregistreurs (SE), d'oscilloscopes (SO), d'agitateurs (SA), d'intégrateurs (Q);

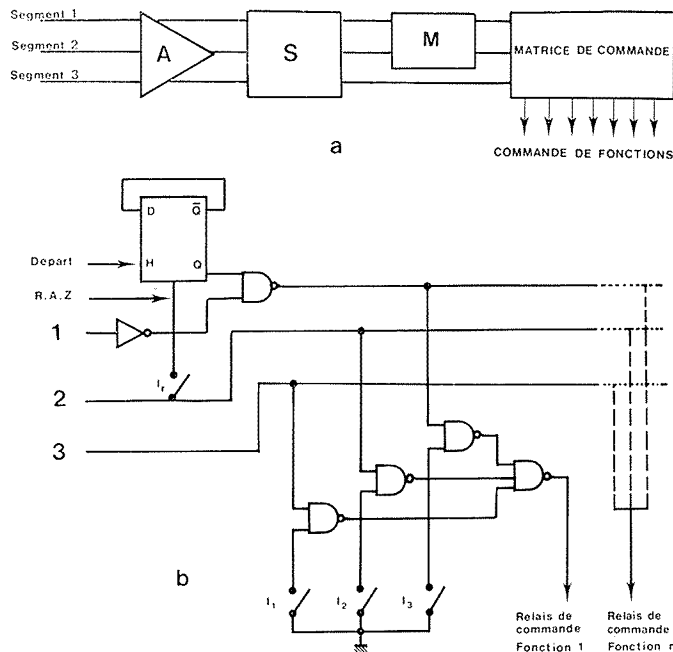



Fig. 2. — (*a*) Schéma synoptique général :
A : Adaptateur d'impédance;
S : Circuit de sélection des différents types de signaux synchrones;
M : Circuit de mémorisation et de démarrage;
(*b*) Détail des circuits de mémorisation et de la matrice de commande.

– Réalisation de segments de pente nulle (N), dans le cas ou le générateur ne les fournirait pas. Ce segment est obtenu par basculement entre la sortie du générateur et une source de tension stabilisée réglable de $-5$ à $+5$ V.

Le système de programmation très simple permet de présélectionner pour chaque segment les fonctions qui seront exécutées. Prenons le cas par exemple d'un générateur de trois segments programmables (en pente et en durée). Pour les sept fonctions indiquées plus haut on peut réaliser par exemple le programme suivant :

| Segment | Fonctions | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | R-T | I-P | SE | SO | SA | Q | N |
| 1. . . . . . . . . . . . . | T | I | – | – | × | – | × |
| 2. . . . . . . . . . . . . | R | – | × | – | – | – | – |
| 3. . . . . . . . . . . . . | T | P | – | × | – | – | – |

Dans cet exemple, le programme se déroulera de la manière suivante : le premier segment fixera la durée d'une charge intensiostatique, sous agitation. Durant le second segment on mesurera sur l'enregistreur l'évolution de la tension sous courant nul. On réalisera ensuite un balayage en tension sur le troisième segment, la courbe $I = f(V)$ étant enregistrée sur un oscilloscope.

Les signaux synchrones du générateur peuvent se présenter sous deux formes :

– Soit une impulsion à l'enclenchement du segment considéré;

– Soit un niveau continu durant toute la durée du segment.

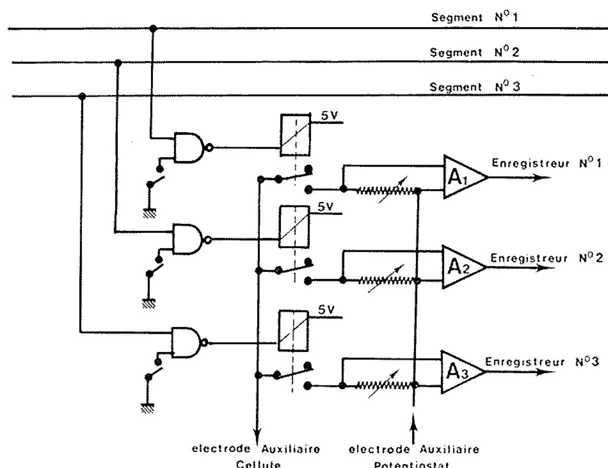



Fig. 3. — Exemple de commande des circuits d'enregistrements de l'intensité du courant (matrice de commande).

Si les signaux sont du premier type, une série de bascules couplées permet aisément de se ramener au second cas.

L'impédance des sorties synchrones nécessite généralement l'utilisation d'un étage suiveur adaptateur d'impédance utilisant un amplificateur opérationnel de forte impédance différentielle d'entrée.

Nous trouvons ensuite un étage de sélection suivant le niveau des sorties synchrones du générateur utilisé (« TP-PRT ou GSATP Tacussel »). Cet étage donne en sortie un niveau logique O sur le segment en cours de fonctionnement.

Certains générateurs nécessitent un circuit spécial de mémorisation sur le premier segment.

En effet, le niveau de départ de la sortie synchrone qui correspond au premier segment ne se modifie pas en mode déclenché après la mise en route d'une séquence (*fig.* 1).

C'est pourquoi, en position attente, cette sortie devra être déconnectée des circuits de sélection des fonctions. Une bascule D utilisant les deux premières sorties synchrones permet d'effectuer cette déconnection (*fig.* 2 *b*).

Un interrupteur $I_r$ permet, si le générateur est lui-même en position « recurrent « de recommencer à l'infini la séquence programmée.

Nous trouvons ensuite le circuit de commande des fonctions. Les trois entrées correspondent aux segments et les sorties (relais) aux diverses fonctions à exécuter.

Bien que nous ayons utilisé des relais rapides (relais mouillés au mercure compatibles T 2 L) il est nécessaire de limiter le temps de réponse du potentiostat pour éviter des pics importants au moment du passage d'un segment à pente nulle à un segment provenant du générateur lui-même.

La commutation de plusieurs segments nécessite parfois des gammes de mesure et d'imposition très différentes pour l'intensité du courant. Ceci implique autant de circuits que de segments pour fixer l'intensité à partir de la même tension et autant de circuits pour mesurer l'intensité.

La commutation de ces circuits est aussi programmée et nécessite par conséquent une sortie supplémentaire au circuit de commande (*fig.* 3).

L'ensemble ainsi réalisé est dans son principe adaptable à de nombreux générateurs de segments multiples. Il permet d'étendre les possibilités expérimentales des montages classiques, et en supprimant au maximum l'intervention de l'expérimentateur entre chaque séquence du programme, améliore la reproductibilité des résultats expérimentaux recherchés.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) SOLEA — Notes techniques GSATP, 1971 et TP-PRT, 1972.

*Laboratoire de Cinétique électrochimique minérale,*
*E. R. A.* 384,
*E. N. S. E. E. G.*,
*Domaine universitaire*,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin-d'Hères.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Calcul des glissements, de la rotation et des contraintes qui interviennent dans la déformation plastique homogène d'un cristal de structure cubique à faces centrées ou cubique centrée.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une déformation plastique homogène infinitésimale quelconque d'un cristal peut être obtenue d'une infinité de manières par le produit d'une rotation et de huit cisaillements. En particulier dans le cas d'un cristal de structure c. f. c. ou c. c., les lois du glissement permettent de déterminer d'une manière unique ces neuf transformations. Une telle déformation peut avoir lieu sous une contrainte hydrostatique quelconque; au demeurant, le tenseur des contraintes correspondant est bien déterminé.

Dans deux Notes précédentes [(1) et (2)], nous avons montré que la déformation plastique homogène infinitésimale d'un cristal met en jeu, dans le cas général, huit cisaillements indépendants et qu'en particulier dans un cristal c. f. c. ou c. c., ces derniers peuvent être aisément calculés. Toutefois, nous avions souligné la nécessité de prendre en considération les contraintes appliquées au cristal : en effet, un ensemble de $n$ cisaillements étant donné, rien ne prouve qu'il existe un tenseur des contraintes permettant effectivement de déclencher les glissements du cristal correspondant aux $n$ cisaillements.

Précisons tout d'abord que, sauf exception, toute déformation homogène de grande amplitude équivaut à une succession de déformations infinitésimales, en général non identiques, de sorte que nous n'avons à nous préoccuper, en dernier ressort, que de déformations infinitésimales.

Considérons maintenant une transformation linéaire homogène d'un cristal, de matrice $\overline{\overline{D}}$, qui fait passer ce dernier d'un état initial $E_1$ à un état final $E_2$. Notons que la matrice $\overline{\overline{D}}$ est définie indépendamment des mécanismes de la transformation : pour déterminer $\overline{\overline{D}}$ il suffira, par exemple, de connaître les positions du contour du cristal dans les états $E_1$ et $E_2$ ce qui n'implique rien en ce qui concerne le processus de la transformation. Si le volume du cristal n'est pas modifié, comme on l'admet habituellement dans le cas d'une déformation plastique, la trace de $\overline{\overline{D}}$ est nulle et cette matrice comprend seulement huit termes indépendants.

Physiquement, la transformation de matrice $\overline{\overline{D}}$ sera obtenue par le produit d'un certain nombre de transformations linéaires élémentaires. Or, si nous excluons la possibilité de déformations par maclage, ces dernières comprennent seulement deux catégories, à savoir :

— des transformations par cisaillement, de matrices $\overline{\overline{G}}_i$;

— des transformations par rotation, de matrices $\overline{\overline{R}}_j$.

On aura donc :

$$\overline{\overline{D}} = \sum_i \overline{\overline{G}}_i + \sum_j \overline{\overline{R}}_j.$$

Cependant, le produit de plusieurs rotations équivaut à une rotation unique de sorte qu'on peut écrire :

$$\sum_j \overline{\overline{R}}_j = \overline{\overline{R}}.$$

D'où

(1) $$\overline{\overline{\mathrm{D}}} = \sum_i \overline{\overline{\mathrm{G}}}_i + \overline{\overline{\mathrm{R}}}.$$

La résolution de cette dernière équation, c'est-à-dire la détermination des mécanismes de la transformation $\overline{\overline{\mathrm{D}}}$, ne peut s'effectuer qu'en prenant en considération le tenseur des contraintes. Pour nous en rendre compte, imposons de manière arbitraire la rotation infinitésimale $\overline{\overline{\mathrm{R}}}$. L'équation (1) qui s'écrit :

$$\sum_i \overline{\overline{\mathrm{G}}}_i = \overline{\overline{\mathrm{D}}} - \overline{\overline{\mathrm{R}}},$$

permet de calculer huit cisaillements $\overline{\overline{\mathrm{G}}}_i$ de sorte que, dans les cristaux c. f. c. ou c. c., où il y a lieu de recombiner ces cisaillements 2 à 2, la transformation de matrice $\overline{\overline{\mathrm{D}}} - \overline{\overline{\mathrm{R}}}$ se résout en quatre cisaillements déterminés sans ambiguité (2); chacun de ceux-ci est défini par les trois éléments suivants :

1° Le plan de cisaillement qui est :

— un plan de type $\{111\}$ dans un cristal c. f. c.;

— un plan passant par une direction $\langle 111 \rangle$ dans un cristal c. c.

2° La direction de cisaillement qui est :

— une direction située dans un plan de type $\{111\}$, dans un cristal c. f. c.;

— une direction de type $\langle 111 \rangle$ dans un cristal c. c.

3° L'amplitude (ou module) du cisaillement.

Considérons maintenant le tenseur des contraintes :

$$\overline{\overline{\mathrm{T}}} = \|\sigma_{ij}\|.$$

Nous faisons provisoirement abstraction du fait que ce tenseur est nécessairement symétrique. De plus, nous fixons arbitrairement la contrainte hydrostatique :

(2) $$\sigma_h = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33},$$

Le tenseur $\overline{\overline{\mathrm{T}}}$ comprend alors huit termes indépendants.

Or, d'une manière générale, pour qu'un cisaillement se produise dans un cristal, les deux conditions concernant le plan et la direction du cisaillement se traduisent par deux conditions imposées au tenseur $\overline{\overline{\mathrm{T}}}$. Pour quatre cisaillements, on a huit conditions de sorte que les huit termes indépendants de $\overline{\overline{\mathrm{T}}}$ sont entièrement déterminés. Cependant, la solution obtenue n'est physiquement acceptable que si les trois conditions :

(3) $$\sigma_{ij} = \sigma_{ji},$$

sont satisfaites. Il n'en sera pas ainsi pour une matrice $\overline{\overline{\mathrm{R}}}$ choisie au hasard mais comme toute rotation dépend de trois paramètres indépendants, on pourra déterminer la matrice $\overline{\overline{\mathrm{R}}}$ de manière à ce que les trois conditions (3) soient satisfaites. Pratiquement, les calculs ne pourront être effectués que sur la base des lois physiques du glissement c'est-à-dire seule-

ment si l'on connait la nature et l'intensité des contraintes nécessaires pour provoquer un glissement homogène infinitésimal donné. Dans cette hypothèse, il sera possible de déterminer, pour une transformation $\overline{\overline{D}}$ quelconque, les composantes élémentaires de cette transformation c'est-à-dire la rotation $\overline{\overline{R}}$ et les huit glissements $\overline{\overline{G}}_i$ (ces derniers étant équivalents, dans un cristal c. f. c. ou c. c. à quatre glissements dont les caractéristiques ont été rappelées ci-dessus). En ce qui concerne les contraintes, la transformation $\overline{\overline{D}}$ pourra se produire sous une contrainte hydrostatique $\sigma_h$ quelconque; au demeurant, le tenseur $\overline{\overline{T}}$ sera entièrement déterminé.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1327.

(2) C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1445.

*Département de Métallurgie,*
*École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Formation des bandes de glissement dans les monocristaux d'aluminium à* 600°C. Note (*) de MM. **Bruno Duquaire** et **Michel Biscondi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors du fluage, à l'air ou sous vide, à 600°C, de monocristaux d'aluminium soumis à une cision pure comprise entre 10 et 40 gf/mm² selon une direction ⟨ 110 ⟩, la déformation est d'abord homogène. Quand celle-ci atteint une certaine valeur, fonction décroissante de la cision, il apparaît une seule ou plusieurs bandes de glissement; simultanément, le fluage s'accélère notablement.

Nous avons montré précédemment ([1]) que, lors du fluage à 600°C, à l'air, d'un monocristal d'aluminium de pureté 99,996 % soumis à une cision de 40 gf/mm², appliquée selon une direction ⟨ 110 ⟩ et suivant un plan { *yyz* }, la déformation se produit en majeure partie selon un faible nombre de bandes de glissement dont le plan est voisin du plan

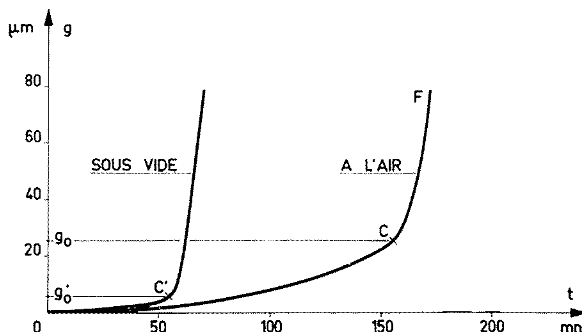



Fig. 1. — Courbes de fluage typiques, obtenues par cisaillement selon le plan { 111 } et la direction ⟨ 110 ⟩, sous une cision de 15 gf/mm², à 600°C.

de cision maximale { *yyz* }. Ces bandes n'apparaissent pas dès le début de la déformation; la présente Note se propose de préciser comment se forment ces bandes à 600°C, suivant la valeur de la cision (comprise entre 10 et 40 gf/mm²) et selon que l'essai de fluage a lieu à l'air ou sous un vide d'environ $10^{-3}$ N/m².

A l'air, pour des cisions inférieures ou égales à 20 gf/mm², la courbe de fluage (*fig.* 1) comprend deux stades. Au cours du premier stade OC, la vitesse de fluage est constante ou légèrement croissante; la déformation se produit de façon homogène. L'apparition d'une bande de glissement unique correspond, sur la courbe de fluage, à la zone fortement accélérée entourant le point C. Au-delà de ce point, la déformation se produit, à vitesse sensiblement constante, selon cette bande de glissement (*fig.* 2).

La valeur de la déformation précédant l'apparition de la bande est élevée (pour nos éprouvettes, un glissement *g* de 10 µm correspond à un cisaillement pur voisin de 1 %). Si, pour des monocristaux, l'on a déjà mentionné que l'apparition d'une bande de glissement accélère le fluage ([2]), l'existence d'une déformation initiale homogène aussi

importante n'a jamais été rapportée, à notre connaissance. Pour des cisions supérieures ou égales à 30 gf/mm², la vitesse initiale devient si grande (1) que le stade accéléré ne peut plus être mis en évidence; toutefois, dans ce cas également, l'observation micrographique montre que la déformation commence par être homogène. Pour toutes les cisions considérées, aucune ligne de glissement n'est décelée à la surface, au cours du premier stade défini précédemment, que ce soit en microscopie optique à contraste de phase, en microscopie à balayage ou par examen de répliques en microscopie électronique.

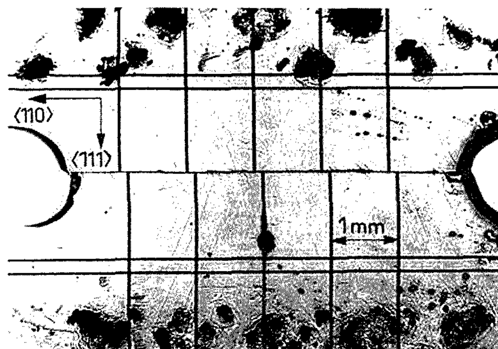



Fig. 2. — Bande de glissement obtenue à l'air, sous une cision de 15 gf/mm², à 600°C (plan de cisaillement {111}).

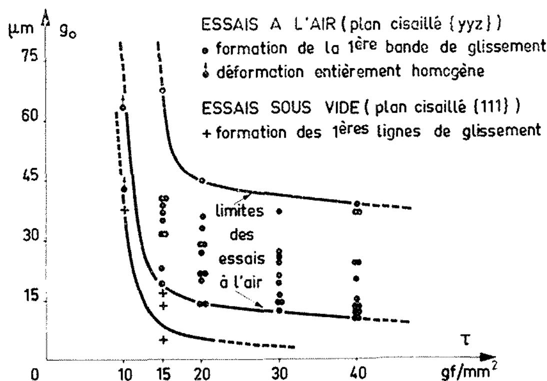



Fig. 3. — Influence de la valeur de la cision sur l'importance de la déformation initiale homogène à 600°C.

La figure 3 montre que, lorsque la cision décroît, la déformation initiale homogène $g_0$ croît; cette croissance est particulièrement rapide aux cisions inférieures à une quinzaine de grammes-force par millimètre carré. Par ailleurs, $g_0$ ne dépend pas de façon claire des plans de cision maximale $\{yyz\}$. Par contre, pour une même orientation et une même cision, $g_0$ croît notablement avec la densité de sous-structures initiales, variable d'un échantillon à l'autre (1); on s'explique ainsi la dispersion des résultats de la figure 3.

Pour interpréter la croissance de $g_0$ lorsque la cision $\tau$ décroît, on peut envisager l'hypothèse suivante : la couche d'alumine, en empêchant le débouché des lignes de glissement, est la cause principale de la déformation initiale homogène. On s'explique alors la variation de $g_0$ avec $\tau$ : quand la cision décroît, le temps nécessaire, pour qu'une certaine déformation soit atteinte, augmente et l'épaisseur de la couche d'alumine croît également [3]. Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé quelques essais sous un vide de $10^{-3}$ N/m$^2$, de façon à maintenir à une faible valeur l'épaisseur de la couche d'alumine [3], en nous limitant à solliciter un plan de cisaillement maximal $\{ 111 \}$. Le faciès de déformation est très différent sous vide de ce qu'il est à l'air : la bande de glissement unique est remplacée par de fines lignes, dont le nombre croît avec la déformation (*fig.* 4) et aucune craquelure n'apparaît à la surface de l'éprouvette, ce qui confirme que la couche d'alumine est beaucoup plus mince qu'à l'air. Sur la courbe de fluage (*fig.* 1), la zone

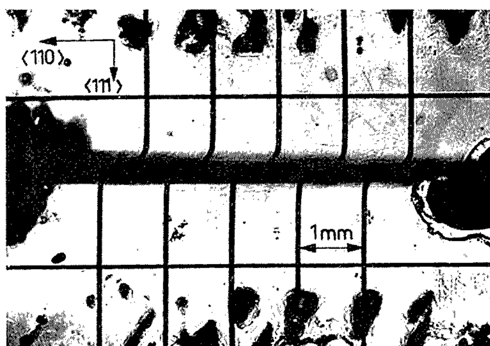



Fig. 4. — Bande de glissement obtenue sous vide, sous une cision de 15 gf/mm², à 600°C (plan de cisaillement $\{ 111 \}$)

fortement accélérée C' correspond à l'apparition des premières lignes de glissement. Ainsi, sous vide, la couche d'alumine est traversée par de fins glissements, alors qu'à l'air ces derniers doivent coalescer pour briser une couche d'alumine plus épaisse : on s'explique alors qu'à l'air, la valeur de $g_0$ est plus élevée que sous vide (*fig.* 3).

La question reste de savoir si l'épaisseur de la couche d'alumine est le seul facteur important de $g_0$. La remarque suivante, basée sur les résultats de la figure 3, nous conduit à répondre que ce n'est pas le cas : à 10 gf/mm², sous vide, et à 15 gf/mm², à l'air, les valeurs de $g_0$ sont voisines pour le même plan cisaillé $\{ 111 \}$, alors que dans le premier cas, la couche d'alumine est beaucoup plus mince que dans le second cas. Nous pensons, d'une manière plus générale, que la valeur de la cision exerce une influence prédominante sur la valeur de $g_0$, comparée à celles de l'épaisseur de la couche d'alumine et de la densité initiale des sous-structures. Cette conclusion est en accord avec l'hypothèse suivante due à Harper et Dorn [4] : à des cisions supérieures à une quinzaine de grammes-force par millimètre carré, dans l'aluminium, la déformation se produit entièrement par glissement; au-dessous de 6,5 gf/mm², elle se produit par un processus autre que le glissement et aux cisions intermédiaires, elle résulte de l'action simultanée des deux processus. On s'explique alors la croissance rapide de $g_0$, lorsque la cision décroît au-dessous d'une quinzaine de grammes-force par millimètre carré.

*En conclusion*, au début du fluage de monocristaux d'aluminium, à 600°C, à l'air ou sous vide, sous une cision comprise entre 10 et 40 gf/mm$^2$ et de direction ⟨ 110 ⟩, la déformation est homogène. Quand celle-ci atteint une certaine valeur, fonction décroissante de la cision, une ou plusieurs bandes de glissement apparaissent et, simultanément, la vitesse de fluage s'accroît notablement. Bien que, sous vide, le faciès soit différent de ce qu'il est à l'air, la valeur de la déformation initiale homogène ne dépend pas principalement de l'épaisseur de la couche d'alumine, mais de la valeur de la cision. Lorsque la cision décroît, la croissance de la déformation initiale homogène pourrait être interprétée en admettant que l'on passe, de manière progressive, d'un mode de déformation par glissement à un autre mode de déformation.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) B. Duquaire, M. Biscondi et C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 25.
(2) H. C. Chang et N. J. Grant, *J. Inst. Met.*, 82, 1953, p. 229.
(3) B. Burton, *Phil. Mag.*, 25, 1972, p. 645.
(4) J. G. Harper, L. A. Shepard et J. E. Dorn, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 509.

*Département de Métallurgie,*
*École Nationale Supérieure des Mines*
*de Saint-Étienne*
158 *bis, Cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la résolution d'une équation transcendante liant la viscosité relative à la variable réduite de concentration.* Note (*) de M^me **Anne-Marie Meffroy-Biget**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente (1) nous avons donné la solution d'un type général d'équations transcendantes liant la viscosité spécifique Y à la variable réduite de concentration $x$. Nous traitons ici le problème pour un autre type d'équations transcendantes.

1. Dans une Note précédente (1) nous avons donné la solution d'une équation transcendante liant d'une manière très générale la viscosité spécifique Y à la variable réduite de concentration $x$, à savoir :

$$Y = x\, e^{p(x)}\, e^{bY}, \tag{1}$$

dans le cas où $p(x) = mx + px^2$; $m, p, b$, paramètres espérimentaux; $Y = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ ($\eta$ et $\eta_0$ viscosités respectives de la solution et du solvant); $x = |\eta|\,C$ (C concentration, $|\eta|$ viscosité intrinsèque). Nous avons obtenu, pour Y, un développement suivant les puissances de $x$ de la forme

$$Y = x(1 + A\,x + B\,x^2 + E\,x^3), \tag{2}$$

avec

$$A = (m+b); \qquad B = p + \frac{m^2}{2} + 2mb + \frac{3}{2}b^2,$$

$$E = pm + \frac{m^3}{6} + 2b(p+m^2) + b^2\left(\frac{9}{2}m + \frac{8}{3}b\right).$$

Nous introduisons ici, pour déterminer la valeur de la viscosité relative $y$ ($y = \eta/\eta_0$) en fonction de la variable réduite de concentration $x$, l'équation transcendante en $y$ :

$$y = e^{q(x)-f}\, e^{fy}, \tag{3}$$

où $q(x)$ est un polynome en $x$ sans terme constant et $f$ un paramètre expérimental.

2. Nous résolvons l'équation transcendante (3) dans le cas où

$$q(x) = qx + rx^2,$$

$q$, $r$, paramètres expérimentaux. (3) s'écrit alors :

$$y = e^{qx + rx^2 - f}\, e^{fy}. \tag{4}$$

Cette équation a la forme de l'équation de Lagrange :

$$y = a + \alpha g(y), \tag{5}$$

qu'on résoud par la méthode du « retour des suites », sa solution par cette méthode étant

$$y = a + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\alpha^j}{j!} \frac{d^{j-1}(g(a))^j}{da^{j-1}}. \tag{6}$$

On a ici

$$a = 0; \qquad \alpha = e^{qx+rx^2-f}; \qquad g(v) = e^{fy};$$

d'où en vertu de (6) :

$$y = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{j-1}}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf}\, e^{j(qx+rx^2)}, \tag{7}$$

$x$ étant petit nous nigligerons dans (7) les puissances de $x$ supérieures à la quatrième. (7) se réduit alors à un polynome du quatrième degré en $x$ de la forme

$$y \simeq \mathrm{M} + \mathrm{N}\, x + \mathrm{P}\, x^2 + \mathrm{Q}\, x^3 + \mathrm{R}\, x^4 \tag{8}$$

et on est ramené au calcul des coefficients M, N, P, Q, R qui est immédiat à partir de (7) et du développement de l'exponentielle $e^{j(qx+rx^2)}$ suivant les puissances de $x$. Tous calculs faits, on trouve

$$\mathrm{M} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{j-1}}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf}, \tag{9}$$

$$\mathrm{N} = q \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^j}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf}, \tag{10}$$

$$\mathrm{P} = r \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^j}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf} + \frac{1}{2} q^2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{j+1}}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf}, \tag{11}$$

$$\mathrm{Q} = qr \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{j+1}}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf} + \frac{1}{6} q^3 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{j+2}}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf}, \tag{12}$$

$$\mathrm{R} = \frac{1}{2} r^2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{j+1}}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf} + \frac{1}{2} q^2\, r \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{j+2}}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf} + \frac{1}{24} q^4 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j^{j+3}}{j!} f^{j-1}\, e^{-jf}. \tag{13}$$

Les coefficients M, N, P, Q, R exprimés par les égalités (9), (10), (11), (12) et (13) mettent en jeu de belles formules sommatoires d'analyses combinatoire ([2]). S'il est relativement facile d'exprimer sous une forme analytique simple M, N, P, on a en effet :

$$\mathrm{M} \equiv 1, \qquad \mathrm{N} \equiv \frac{q}{1-f}, \qquad \mathrm{P} \equiv \frac{1}{1-f}\left(r + \frac{1}{2}\, \frac{q^2}{(1-f)^2}\right). \tag{14}$$

Il n'en est pas de même pour Q et R, le problème se compliquant à partir du coefficient du terme en $x^3$.

Puisque $M \equiv 1$, (8) s'écrit :

$$y-1 = Y = x(N+P\,x+Q\,x^2+R\,x^3). \tag{15}$$

et on est donc ramené à l'équation (2) qui ne diffère de (15) que par la valeur de ses coefficients.

3. Nous avons montré, dans notre Note précédente ([1]), que si $x$ tend vers zéro, le rapport $Y/x$ tend vers 1. Il faut donc que N soit identique à 1, ce qui exige, d'après (14), que $q$ soit identique à $1-f$. Il en résulte alors pour P la valeur

$$P = \left(r+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{1-f}\right).$$

Le coefficient P de $x^2$ joue donc un rôle analogue au coefficient $k'$ de Huggins ([3]). Dans ce cas :

$$k' = P = \left(r+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{1-f}\right). \tag{16}$$

(16) n'est autre que la relation de Kraemer ([4]) si l'on suppose que $f$ est identiquement nul et qu'on pose $K_k = -r$ où $K_k$ est le coefficient de Kraemer.

Ainsi, parmi l'ensemble des équations transcendantes (4), seul le cas particulier

$$y = e^{(1-f)\,x+rx^2-f}\,e^{fy} \tag{17}$$

est solution du problème physique. Nous retrouvons bien, pour $f \equiv 0$, l'équation de Kraemer qui, en variable et fonction réduite, s'écrit :

$$y = e^{x-K_k . x^2}.$$

Nous développerons ultérieurement tous les cas de la littérature se ramenant à l'équation transcendante (17) et en particulier les équations de Naar et coll. ([5]), celle de Shroff ([6]), celle de Kuwahara ([7]) et celle de Solomon et Ciuta ([8]). Ces divers auteurs ont donné des exemples numériques pouvant être ramenés, par l'utilisation des fonctions et variables réduites définies ci-dessus, à des équations du type (17).

(*) Séance du 18 novembre 1974.

(1) A. M. MEFFROY-BIGET, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 183.
(2) J. MEFFROY, Communication privée.
(3) M. H. HUGGINS, (*a*) *J. Phys. Chem.*, 42, 1938, p. 911; (*b*) *ibid.*, 43, 1938, p. 439; (*c*) *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2716-2718.
(4) E. O. KRAEMER, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1938, p. 1200.
(5) R. Z. NAAR, H. ZABUSCY et R. F. HEITMILLER, *J. Appl. Polymer Sc.*, 7, 1963, p. 830.
(6) R. N. SHROFF, *J. Appl. Polymer. Sc.*, 9, 1965, p. 1547.
(7) N. KUWAHARA, *J. Polymer Sc.*, A 1, 1963, p. 2395.
(8) O. F. SOLOMON et I. Z. CIUTA, *J. Appl. Polymer. Sc.*, 6, 1962, p. 683.

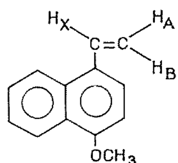
*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
*Faculté des Sciences de Rouen,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse, homopolymérisation et essais de copolymérisation cationique du méthoxy*-4 *vinyl*-1 *naphtalène*. Note (*) de MM. **Claude Bunel** et **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle méthode de synthèse du méthoxy-4 vinyl-1 naphtalène a été mise au point. L'homopolymérisation de ce monomère a abouti à la formation de hauts polymères. Ce composé ne peut être copolymérisé avec le styrène; les raisons de cet empêchement sont étudiées.

La polymérisation cationique des vinyl-1 et vinyl-2 naphtalènes aboutit à la production de polymères de faibles masses molaires ([1]). Nous avons montré par ailleurs que le fait de substituer un monomère dans une position convenable et par un substituant donné pouvait augmenter considérablement la masse des polymères qu'il donne par amorçage cationique. C'est la raison pour laquelle, après une étude d'homopolymérisation des vinyl-1 et vinyl-2 naphtalènes qui n'a permis d'obtenir que des copolymères de faibles masses molaires ([1]) nous avons utilisé un dérivé substitué en position para par un groupe méthoxy.

Préparation du monomère. — Il a déjà été obtenu par pyrolyse de l'acétate de (méthoxy-4 naphtyl-1)-1 éthyle ([3]) ou déshydratation par action de l'acide picrique — de l'alcool secondaire correspondant ([4]). Nous avons pour notre part opéré par déshydratation du (méthoxy-4 naphtyl-1) carbinol, lui-même obtenu par réduction du méthoxy-4 acétyl-1 naphtalène préparé selon R. R. Galle ([5]). Diverses méthodes de déshydratation du carbinol ont été essayées : celle de van Allan ([4]) nous a donné en plus du monomère (et en quantité supérieure) du (méthoxy-1 éthyl)-1 méthoxy-4 naphtalène. Les autres méthodes ($KHSO_4$ ou $MgSO_4$ fondus, acide oxalique) amènent la formation de polymère ou laissent l'alcool intact. Nous avons opéré en distillant l'alcool (10 g) sur de l'alumine activé en poudre (3 g) les vapeurs traversant une colonne à distiller contenant des bâtonnets d'alumine (IcI 12-2), la distillation est faite sous 0,1 mm de mercure. Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente les caractéristiques suivantes (déplacements chimiques en parties par million) :




$OCH_3$ : pic à 3,97; $H_A$ : deux doublets à 5,3; $H_B$ : deux doublets à 5,63; $H_x$ deux doublets à 7,35; $j_{AB}$ = 1,5 Hz; $j_{AX}$ = 11 Hz; $j_{BX}$ = 17 Hz. Proton 2 du cycle substitué : 7,45; proton 3 : 6,67; $j_{23}$ = 8 Hz. Protons du cycle non substitué : deux massifs à 7,45 et 8,15.

2. Homopolymérisation. — Dans tout ce qui suit les concentrations sont exprimées en mole.$l^{-1}$.

1° *Influence de la nature de l'amorceur.* — [M] = 0,3; $t$ = 5 mn; θ = −72°C; solvant : $CH_2Cl_2$.

Les résultats sont reportés dans le tableau.

Tableau

| Amorceur | [A] | R (%) | [η] |
|---|---|---|---|
| $(CH_3)_2OBF_3$ | 0,1 | 100 | 0,94 |
| $(C_2H_5)_2OBF_3$ | 0,1 | 100 | 0,70 |
| $BF_3$ gaz | – | 100 | 0,24 |
| $TiCl_4$ | 0,1 | 100 | 0,12 |
| $SnCl_4$ | 0,1 | 95 | 0,10 |

2° *Influence des concentrations en amorceur et en monomère.* — Dans ce qui suit le solvant est $CH_2Cl_2$, l'amorceur $BF_3$, $OEt_2$, la température −72°C, le temps de contact entre l'amorceur et le monomère 5 mn. Les résultats concernant la concentration en amorceur sont donnés par la figure 1.

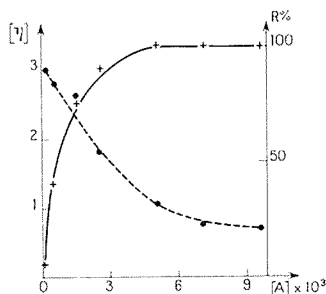


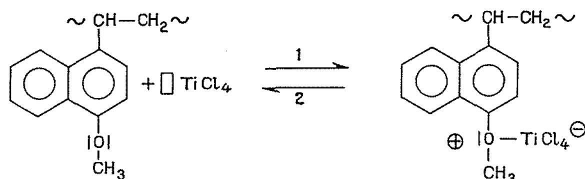

Fig. 1 Influence de la concentration en amorceur.
—+— (%) ; ---●--- viscosité intrinsèque ([η]).

Pour [A] = 0,01 la viscosité intrinsèque [η] présente pour [M] = 0,01 un maximum égal à 1,7. Quel que soit le solvant, la température −72°C semble optimale : la viscosité intrinsèque y est maximale : [η] = 1,7 pour [A] = 0,01 et [M] = 0,1 et ce n'est qu'à partir de cette température et au-dessus que R = 100 %.

L'ensemble des résultats relatifs à cette étude d'homopolymérisation semble montrer que l'introduction d'un groupe méthoxy en para du groupe vinyle a pour effet d'augmenter considérablement la longueur des chaînes obtenues et l'importance des phénomènes de transfert, ceux-ci étant très sensibles à l'influence de la température et à la concentration en monomère.

3. Essais de copolymérisation. — Nous n'avons pas observé de copolymérisation entre le styrène et le méthoxy-4 vinyl-1 naphtalène avec $TiCl_4$ ou $(C_2H_5)_2OBF_3$ comme amorceur. Pour des faibles taux de conversion nous n'observons aucune bande due au polystyrène sur le spectre infrarouge du polymère obtenu. Compte tenu de la sensibilité de l'appareil que nous avons utilisé nous pouvons dire que s'il y a des motifs polystyrène dans le copolymère leur fraction molaire est inférieure à 1 %.

Un ensemble d'essais de copolymérisation menés à des températures et durant des temps variables ainsi que des essais d'homopolymérisation de styrène en présence de poly (méthoxy vinyl naphtalène) préparé à l'avance et ajouté à la solution de polymérisation ont montré qu'il y a très probablement formation d'un complexe entre le groupe méthoxy et l'amorceur résultant d'un équilibre fortement déplacé dans le sens 1 et d'autant plus dissocié que la température est plus élevée:




Nous avons confirmé cette hypothèse en étudiant la quantité de styrène polymérisé par action de $TiCl_4$ sur un mélange équimolaire de méthoxy-4 vinyl-1 naphtalène et de styrène, et ceci pour diverses concentrations en amorceur. La concentration totale en monomère est 0,11. Les résultats sont donnés par la figure 2. Nous observons, et ceci est en accord avec l'hypothèse de formation du complexe que la polymérisation effective du styrène commence quand la concentration en amorceur devient supérieure à celle des groupes méthoxy.

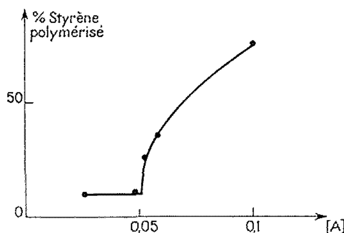



Fig. 2

L'absence de copolymérisation nous empêche de déterminer la réactivité expérimentale selon nos techniques habituelles (2); cependant, nous avons pu en faire l'évaluation théorique à l'aide des méthodes de la chimie quantique. Les énergies de stabilisation du méthoxy-4 vinyl-1 naphtalène, des vinyl-1 et 2 naphtalènes et du styrène permettent de les classer dans l'ordre suivant de réactivité :

Méthoxy-4 vinyl-1 naphtalène ≫ vinyl-1 naphtalène ≫ vinyl-2 naphtalène > styrène
(1,084) (0,973) (0,927) (0,912)

Il y aurait donc, dès le début, une homopolymérisation extrêmement rapide du méthoxy-4 vinyl-1 naphtalène, une complexation de l'amorceur en excès par le polymère formé (complexe 1/1 entre $TiCl_4$ et $CH_3O$) et amorçage du styrène seulement si $[TiCl_4]/[CH_3O] > 1$. Nous avons déjà observé précédemment de tels phénomènes avec d'autres monomères méthoxylés [(6), (7)].

(*) Séance du 16 décembre 1974.

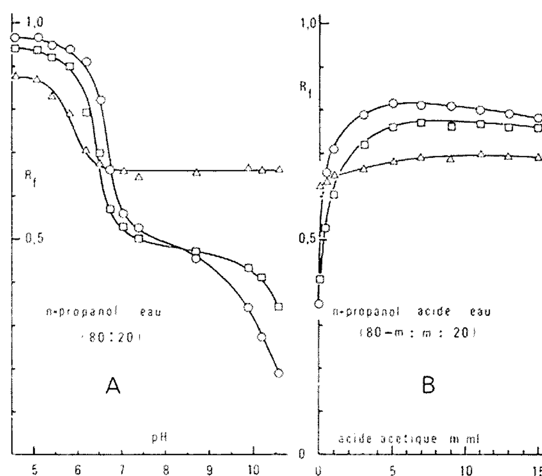
(1) C. BUNEL et E. MARÉCHAL (en préparation).
(2) E. MARÉCHAL, *J. Macromol. Sc. Chem.*, A 7, 1973, p. 433.
(3) J. L. R. WILLIAMS (Eastman Kodak Co.) U. S. 2, 739, 956, Mar. 27, 1956.
(4) J. A. VAN ALLAN, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 999.
(5) R. R. GALLE, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 8, 1938, p. 402.
(6) J. P. TORTAI et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2673.
(7) M. MAYEN et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4662.

*Institut National Supérieur*
*de Chimie industrielle de Rouen*,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Mise en jeu d'équilibres ioniques en chromatographie de partage et analyse fonctionnelle.* Note (*) de M. **Roger L. Munier**, M^lle^ **Christine Gervais** et M^me^ **Brigitte Longchambon-Faivre**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A l'aide d'exemples pris dans le domaine de la chromatographie de partage des acides phénols, les auteurs montrent que les courbes « mobilité chromatographique-pH de la solution d'imprégnation de la cellulose », fournissent en analyse fonctionnelle des données de grand intérêt.

Comme nous l'avons montré [(1), (2)], il est intéressant de mettre en jeu des équilibres ioniques pour obtenir la séparation de substances ionisables par chromatographie de partage sur papier ou sur couche mince de poudre de cellulose. Les observations faites dans le cas des alcaloïdes [(1), (2)], de N-alkyl-bétaïnes (2), d'acides organiques dérivés




Mobilités ($R_f$) des acides hydroxybenzoïques (△ ortho, □ méta, ○ para) en fonction du pH de la phase fixe aqueuse (A, papier « Whatman » n° 2 imprégné de tampons phosphate O,1 M) ou de la teneur en acide du solvant mobile (B, papier imprégné d'acétate de sodium 0,2 M).

des amino-acides (2), nous ont amenés à supposer qu'il est possible d'utiliser, dans des essais d'analyse fonctionnelle, les courbes « mobilité ($R_f$) chromatographique-teneur en acide du solvant mobile ». D'autres relations « mobilités de soluté - compositions des phases du système chromatographique » peuvent être, en analyse fonctionnelle, à la base d'essais d'identifications plus sûres. En prenant comme exemple l'étude des relations existant entre équilibres ioniques et chromatographie de partage des acides phénols, nous allons montrer que l'établissement des courbes « mobilités ($R_f$) des solutés - pH de la phase fixe aqueuse du système chromatographique », est extrêmement utile en analyse fonctionnelle. On peut ainsi caractériser les divers types de fonctions ionisables d'une molécule, en ne mettant en jeu que quelques nanomoles de produit et un matériel très simple. Ces essais peuvent être faits en même temps que ceux de la chromatographie fonctionnelle classique [(3), (4)] basée sur les associations « modifications chimiques-chromatographies » (3) à (6) et les deux types d'essais peuvent être couplés.

Si on obtient de médiocres séparations des acides phénols par chromatographie sur couche mince de gel de silice, il n'en est pas de même en chromatographie sur couche mince de cellulose, spécialement si le solvant mobile est très alcalin : *n*-propanol/triéthylamine, diéthylamine ou ammoniaque 11 N/eau (80 : 5 : 15). Le caractère alcalin de la phase fixe est à l'origine des séparations obtenues; en effet, on a aussi de bonnes séparations avec le solvant *n*-propanol/eau (8 : 2) sur couche mince de cellulose ou sur papier imprégné de solution saline alcaline : 0,1 M en $Na_3PO_4$, $Na_2CO_3$ ou $Na_2B_4O_7$. L'influence du pH de la phase fixe sur les mobilités relatives des isomères de l'acide hydroxybenzoïque, par exemple, est très nette. Les mobilités relatives des isomères dépendent du pK de l'amine contenue dans le solvant *n*-propanol/amine/eau (tableau). On peut mieux étudier l'influence du pH de la phase fixe sur la mobilité des acides hydroxybenzoïques en développant par le solvant *n*-propanol/eau (8 : 2) des chromatogrammes sur papier ou sur couche mince de cellulose imprégnés de tampons phosphate de sodium 0,1 M. pH 4,5 à 10,5. Les courbes « mobilités des isomères - pH de la solution d'imprégnation » (*fig.* A) permettent d'expliquer tous les résultats présentés dans le cas des solvants *n*-propanol/amine/eau (tableau, en particulier).

TABLEAU

*Mobilités relatives des isomères de l'acide hydroxybenzoïque et valeurs de* pK *des amines contenues dans les solvants n-propanol/amine/eau* (80 — m : m : 20), 5 ≤ m ≤ 10; *couches minces de cellulose.*

| Amines | $pK_b$ | Classement des isomères par ordre de valeurs de $R_f$ croissantes (*) | | |
|---|---|---|---|---|
| Diéthylamine......... | 2,90 | p | m | o |
| Triéthylamine........ | 4,20 | p | m | o |
| Ammoniaque 11 N... | 4,75 | p | m | o |
| N-éthylmorpholine.... | 6,35 | p — | m | o |
| 2.4.6-collidine....... | 6,68 | m | p | o |
| Pyridine............. | 8,77 | o | m | p |
| Quinoléine........... | 9,20 | o | m — | p |
| Aniline.............. | 9,39 | o | m | o |

(*) Valeurs de $R_f$ voisines.

Indépendamment de ceci, les courbes de la figure A apportent des données intéressantes pour l'analyse fonctionnelle. Aux valeurs de pH inférieures à 8, on reconnaît les courbes en S correspondant à l'équilibre de salification du groupe carboxyle des divers isomères. Les positions relatives, selon les isomères, des courbes en S, dans l'échelle des valeurs de pH, sont en bon accord avec les valeurs de constante d'ionisation des groupes carboxyle (o : $1{,}07.10^{-2}$; m : $8{,}7.10^{-5}$; p : $3{,}3.10^{-5}$). Au-delà de pH 8, on observe les amorces des courbes en S correspondant à l'équilibre de salification du groupe hydroxyle des isomères para ($K = 4{,}8.10^{-10}$) et méta ($1{,}2.10^{-10}$). On n'observe pas la courbe en S qui correspondrait à l'équilibre de salification du groupe hydroxyle pour l'isomère ortho. Sa valeur de $pK_a$ est trop élevée ($K = 4.10^{-14}$) à cause de la liaison hydrogène intramoléculaire carbonyle-hydroxyle. La courbe en S et les portions de courbes en S manquantes sont obtenues en étudiant le système « cellulose imprégnée de solutions de soude-solvant

*n*-propanol/eau ». Ces conclusions sont confirmées par la présence des seules courbes en S correspondant aux groupes carboxyle sur les courbes « mobilités des acides méthoxy-benzoïques -pH de la solution d'imprégnation de la cellulose ». Des résultats en tous points similaires sont obtenus pour les acides di- et trihydroxy- ou méthoxybenzoïques. Ainsi le couplage, « modification chimique de soluté-chromatographie » et « mobilités de soluté -pH de la solution d'imprégnation de la cellulose », fournit, en analyse fonctionnelle des solutés ionisables, des données que l'on peut considérer comme sûres. Un autre procédé chromatographique aurait pu aussi être employé. Il met en jeu la cellulose imprégnée d'un sel dont l'anion est celui de l'acide qui acidifie le solvant mobile [(2), (7)]. Les isomères de l'acide hydroxybenzoïque sont séparés (*fig.* B) mais la méthode ne fournit que des données insuffisantes pour l'analyse fonctionnelle : le domaine de variation de pH de la phase fixe est trop restreint.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

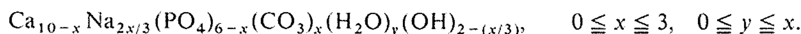
(1) R. L. Munier et M. Macheboeuf, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1177; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 192 et 33, 1951, p. 846.
(2) R. L. Munier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 853 et 1973, p. 127.
(3) J. M. Miller et J. G. Kirchner, *Anal. Chem.* 25, 1953, p. 1107.
(4) C. Mathis et G. Ourisson, *J. Chromatog.*, 12, 1963, p. 96.
(5) C. Mathis, *Ann. Pharm. Franc.*, 23, 1965, p. 331; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 79.
(6) L. Peyron, *Chim. Anal.*, 52, 1970, p. 1384.
(7) R. L. Munier, M. Macheboeuf et N. Cherrier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 204.

*C. N. R. S., Institut Pasteur,*
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition thermique des apatites carbonatées préparées en milieu sodé.* Note (*) de MM. **Christian Vignoles**, **Jean-Christian Trombe**, **Gilbert Bonel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

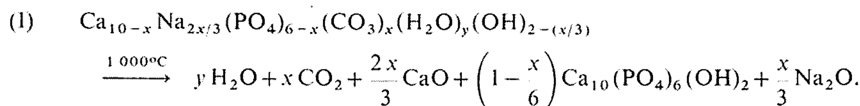
Les apatites carbonatées préparées en milieu sodé en absence d'ions fluorure et chauffées à 1 000°C, se décomposent en donnant naissance à un mélange d'hydroxyapatite, d'oxyde de sodium et de chaux. A 1 100°C, l'oxyde de sodium réagit lentement avec l'apatite pour former une hydroxyapatite sodée que l'on caractérise par ses spectres de diffraction des rayons X et d'absorption infrarouge.

Nous avons montré, dans une Note précédente ([1]), que les hydroxyapatites carbonatées sodées constituent un ensemble de solides non-stœchiométriques dont la teneur en ions $Ca^{2+}$, $PO_4^{3-}$, $Na^+$ et $OH^-$ varie linéairement en fonction de leur teneur en ions $CO_3^{2-}$. Leur formule générale s'exprime par :



$$Ca_{10-x}Na_{2x/3}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(H_2O)_y(OH)_{2-(x/3)}, \quad 0 \leqq x \leqq 3, \quad 0 \leqq y \leqq x.$$

Elles évoluent par chauffage en perdant tout d'abord de l'eau [([1]), ([2])] jusqu'à 400°C. Au-delà de cette température, elles libèrent de la chaux, de l'oxyde de sodium et du gaz carbonique et donnent naissance à l'hydroxyapatite stœchiométrique suivant l'équation :



$$(1) \quad Ca_{10-x}Na_{2x/3}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(H_2O)_y(OH)_{2-(x/3)} \xrightarrow{1\,000^\circ C} y\,H_2O + x\,CO_2 + \frac{2x}{3}CaO + \left(1-\frac{x}{6}\right)Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + \frac{x}{3}Na_2O.$$

La stœchiométrie de cette dernière peut être établie par ses paramètres cristallographiques ($a = 9{,}42_0 \pm 0{,}003$ Å; $c = 6{,}88_3 \pm 0{,}002$ Å) ainsi que par son spectre d'absorption infrarouge : ce dernier présente, en effet, des bandes intenses à 3 560 et 633 $cm^{-1}$ qui correspondent aux ions hydroxyle et l'on sait que l'intensité de ces bandes diminue très fortement lorsqu'apparaît le phénomène de non-stœchiométrie. La position de la bande de libration des ions hydroxyle à 633 $cm^{-1}$ indique, en particulier, que ces derniers sont environnés, dans ce cas, par des cations $Ca^{2+}$ ([3]).

Le chauffage prolongé à 1 100°C du mélange issu de la réaction ([1]) provoque cependant une évolution de l'hydroxyapatite précédente. En effet, son paramètre cristallographique $a$ diminue pour atteindre la valeur limite $a = 9.37_6$ Å. En outre, son spectre d'absorption infrarouge ne présente plus les bandes des ions hydroxyle à 633 et 3 560 $cm^{-1}$; par contre, on observe de nouvelles bandes à 3 520 et 745 $cm^{-1}$.

Nous nous sommes proposés de mettre en évidence l'influence de la température sur la nature des apatites formées.

Si l'on chauffe des échantillons d'apatite carbonatée pendant environ 60 h à des températures comprises entre 1 000 et 1 100°C, on constate que l'évolution de l'hydroxyapatite primitivement formée commence à apparaître aux environs de 1 060°C. D'autre part, le dosage après lavage prolongé destiné à éliminer l'oxyde de sodium mélangé à l'apatite, d'un échantillon qui contenait initialement 4,92 % en masse d'ion $Na^+$, montre qu'il en

contient 0,16 % après une première calcination à 1 000°C et 2,41 % si l'on effectue une nouvelle calcination à 1 100°C. Il semble donc que l'hydroxyapatite formée à 1 000°C réagisse avec l'oxyde de sodium aux environs de 1 100°C et donne ainsi naissance à une hydroxyapatite sodée.

Afin de vérifier si l'introduction d'ions $Na^+$ dans le réseau est responsable des perturbations observées par rayons X et infrarouge, nous avons comparé l'évolution au cours d'un chauffage à 1 100°C :

– des produits obtenus par chauffage, à 1 000°C, d'une apatite carbonatée;

– d'une hydroxyapatite préparée par neutralisation et mélangée à 4,92 % en masse d'ions sodium sous forme de carbonate de sodium.

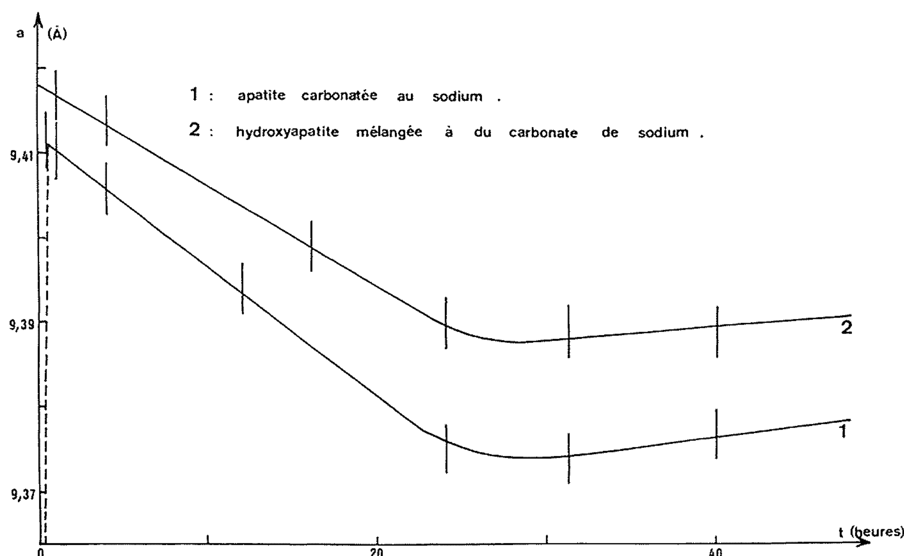



Fig. 1. — Variation, en fonction de la durée de calcination, du paramètre cristallographique $a$ d'apatites chauffées à 1 000°C.

Dans l'un et l'autre cas on observe une variation sensible du paramètre cristallographique $a$ (*fig.* 1) que l'on peut attribuer à l'introduction de quantités croissantes d'ions $Na^+$ dans les sites cationiques du réseau. Cette introduction d'ions sodium provoque une évolution progressive et comparable des spectres d'absorption infrarouge des deux types d'apatites hydroxylées. Nous avons reporté sur la figure 2 une partie du spectre du produit de décomposition de l'apatite carbonatée calciné à 1 100°C successivement pendant 30 mn, 1 h, 4 h, 12 h, 24 h, 40 h, 63 h. On constate que la bande de vibration des ions hydroxyle observée dans l'hydroxyapatite phosphocalcique (3 560 $cm^{-1}$) disparaît pour faire place à une autre bande située à 3 520 $cm^{-1}$. Des phénomènes plus complexes interviennent dans le domaine compris entre 800 et 600 $cm^{-1}$. La bande d'absorption des ions hydroxyle à 633 $cm^{-1}$ disparaît pour faire place, tout d'abord, à deux bandes situées à 670 et 710 $cm^{-1}$. Ces deux bandes s'atténuent ensuite fortement et il apparaît une bande intense à 745 $cm^{-1}$. La deutériation à 600°C d'une apatite qui présente les nouvelles bandes

à 745 et 3 520 $cm^{-1}$ provoque un déplacement de ces bandes vers les faibles nombres d'onde qui nous permet d'attribuer celles-ci aux ions hydroxyle. Ces perturbations des bandes d'absorption infrarouge des ions hydroxyle ne peuvent être attribuées qu'à la présence, en proximité immédiate des ions hydroxyle, d'ions $Na^+$ inclus dans le réseau qui se localiseraient donc dans des sites $Ca_{II}$.

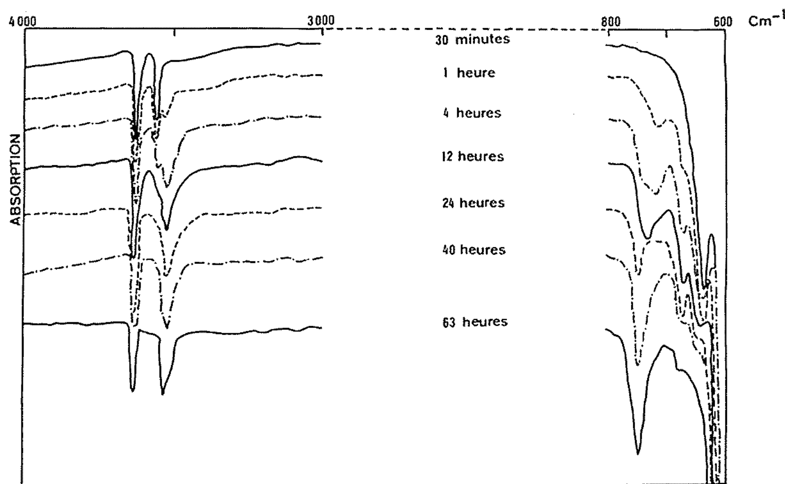



Fig. 2. — Évolution des bandes d'absorption infrarouge des ions hydroxyle au cours de la calcination prolongée à 1 100°C et à l'air des apatites carbonatées.

*En conclusion*, la diffraction des rayons X montre que les ions $Na^+$ sont susceptibles de diffuser dans le réseau des apatites hydroxylées lorsqu'on chauffe ces dernières à 1 100°C en présence d'oxyde de sodium. La spectrométrie infrarouge permet de préciser la position de ces ions dans le réseau cristallin : ils se trouvent dans les sites $Ca_{II}$ en proximité des ions hydroxyle.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) C. Vignoles, G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, série C, (*à paraître*).
(2) C. Vignoles, *Thèse*, Toulouse, 1973.
(3) J. C. Trombe, *Thèse*, Toulouse, 1972 et *Annales de Chimie*, 8, 1973, p. 251-269.

*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 263,*
*Institut National Polytechnique*
*et Université Paul Sabatier,*
*38, rue des Trente-Six-Ponts,*
*31078 Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale de la phase pyrochlore* $Bi_2Ru_2O_7$. Note (*) de

MM. **Francis Abraham**, **Guy Nowogrocki** et **Daniel Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude structurale de $Bi_2Ru_2O_7$ a été réalisée sur poudre et sur monocristal. La valeur élevée du paramètre de position de l'oxygène $x = 0{,}425$ se traduit par une coordination octaédrique du ruthénium presque régulière et une déformation importante de l'environnement cubique du bismuth.

Les composés de type pyrochlore, stœchiométriques ou non, ont fait l'objet de nombreuses études structurales, menées pour la plupart sur poudre. Les examens réalisés sur monocristal sont plus rares [(1), (2), (3), (4)]. La phase $Bi_2Ru_2O_7$, mise en évidence par Bouchard et Gillson, qui ont décrit ses propriétés électriques (5), n'a pas fait, à notre connaissance et à ce jour, l'objet d'une telle étude. Les auteurs l'ont effectuée, dans un premier temps, sur un échantillon pulvérulent, puis l'obtention de monocristaux a permis la confirmation des résultats.

TABLEAU I

| h k l | $I_{obs}$ | $I_{calc}$ | h k l | $I_{obs}$ | $I_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 1 1 | 20 | 14 | 9 1 1, 7 5 3 | 37 | 48 |
| 3 1 1, 2 2 2 | 684 | 633 | 8 4 4 | 659 | 660 |
| 4 0 0 | 264 | 284 | 9 3 3, 7 7 1, 7 5 5 | 20 | 43 |
| 3 3 1 | 89 | 81 | 9 5 1, 7 7 3, 10 2 2, 6 6 6 | 814 | 778 |
| 4 2 2 | 2 | 3 | 8 8 0 | 243 | 242 |
| 5 1 1, 3 3 3 | 37 | 52 | 11 3 1, 9 7 1, 9 5 5 | 6 | 35 |
| 4 4 0 | 793 | 820 | 11 3 3, 9 7 3, 10 6 2 | 849 | 870 |
| 5 3 1 | 46 | 55 | 12 0 0, 8 8 4 | 557 | 522 |
| 5 3 3, 6 2 2 | 1 020 | 1 125 | 12 4 0 | 376 | 393 |
| 7 1 1, 5 5 1 | 24 | 38 | | | |
| 5 5 3 | 30 | 39 | | | |
| 8 0 0 | 210 | 250 | | | |
| 7 3 3 | 23 | 40 | | | |
| 7 5 1, 5 5 5, 6 6 2 | 887 | 803 | | | |
| 8 4 0 | 604 | 667 | | | |

$Bi_2Ru_2O_7$ est obtenu par chauffage à l'air à 1 000°C de la phase $Bi_3Ru_3O_{11}$ précédemment décrite (6). La poudre destinée aux mesures est finement broyée, puis tamisée de manière à ne retenir que les grains de dimension inférieure à 40 μ. En vue de la détermination précise du paramètre de la maille cubique, les angles de diffraction sont relevés sur un diffractomètre à l'aide d'une préparation de faible épaisseur; l'affinement par

moindres carrés conduit à la valeur $a$ = 10,294 Å. Les intensités des réflexions sont enregistrées en plaçant dans un dispositif d'oscillation un échantillon d'épaisseur suffisante pour éviter les corrections d'absorption. La possibilité de phénomènes d'orientation préférentielle est écartée en raison de la reproductibilité des résultats. Les intensités de 24 raies, représentant 42 réflexions ($\theta < 72°$), sont mesurées par comptage en utilisant le rayonnement filtré par Ni d'une anticathode de cuivre (tableau I). Après correction des facteurs de Lorentz-polarisation, ces données sont introduites dans une adaptation aux mesures sur poudre ([7]) du programme d'affinement par moindres carrés de Prewitt ([8]). Le groupe d'espace postulé est $F d 3 m$. Le bismuth est placé en position 16 ($c$) [origine $A_0$ de Sleight ([9])], le ruthénium en 16 ($d$), O (1) en 48 ($f$) et O (2) en 8 ($a$). Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Cromer et Waber ([1]) pour $Bi^{3+}$ et $Ru^{4+}$ corrigés de la dispersion anomale ([11]) et ceux proposés par Tokonami ([12]) pour $O^{2-}$. Pour une valeur finale de R = 0,078 le paramètre de position de O (1) se fixe à la valeur $x$ = 0,420 (4); les facteurs d'agitation thermique des atomes métalliques valent, respectivement pour Bi et Ru, 1,0 (2) $Å^2$ et 0,2 (3) $Å^2$; ceux relatifs aux atomes d'oxygène qui tendent à devenir négatifs ont été maintenus durant l'affinement à une valeur de 0,6 $Å^2$.

Des monocristaux de $Bi_2Ru_2O_7$ ont été isolés dans une préparation effectuée en tube d'or scellé à 1 000°C. Ce sont des octaèdres tronqués. Le monocristal retenu pour l'étude est assimilé à une sphère de même volume, de rayon 0,0024 cm. L'affinement du paramètre de la maille conduit à $a$ = 10,295 Å. Les intensités de 99 réflexions telles que $\sigma$ (I) < I

TABLEAU II

| $h\ k\ l$ | $I_{obs}$ | $I_{calc}$ | $h\ k\ l$ | $I_{obs}$ | $I_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 4 0 | 658 | 687 | 2 10 2 | 439 | 451 |
| 0 8 0 | 612 | 613 | 2 14 2 | 282 | 296 |
| 0 12 0 | 349 | 362 | 6 6 2 | 555 | 538 |
| 4 4 0 | 799 | 797 | 6 10 2 | 379 | 388 |
| 4 8 0 | 509 | 509 | 10 10 2 | 298 | 296 |
| 4 12 0 | 345 | 364 | 3 5 3 | 92 | 79 |
| 8 8 0 | 409 | 407 | 3 7 3 | 129 | 138 |
| 8 12 0 | 290 | 293 | 5 5 3 | 114 | 126 |
| 1 1 1 | 141 | 134 | 5 7 3 | 101 | 100 |
| 1 3 1 | 108 | 101 | 4 4 4 | 649 | 605 |
| 1 5 1 | 150 | 158 | 4 8 4 | 498 | 484 |
| 1 7 1 | 120 | 96 | 4 12 4 | 310 | 330 |
| 3 3 1 | 191 | 204 | 8 8 4 | 398 | 392 |
| 3 5 1 | 117 | 118 | 6 6 6 | 478 | 451 |
| 5 7 1 | 94 | 74 | 6 10 6 | 323 | 337 |
| 2 2 2 | 868 | 861 | 8 8 8 | 294 | 291 |
| 2 6 2 | 651 | 660 | | | |

sont mesurées sur un diffractomètre automatique (rayonnement Mo $K_\alpha$) et conduisent, après avoir effectué la moyenne sur les plans équivalents, à 33 réflexions indépendantes (tableau II). A l'aide de ces données, corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et de l'absorption ($\mu$ = 664 $cm^{-1}$), l'affinement par moindres carrés converge rapidement : $R_1$ = 0,032 et $R_2$ = 0,034. Le paramètre de position de l'oxygène en 48 ($f$) vaut $x$ = 0,425 (5); les facteurs d'agitation thermique de Bi, Ru, O (1) et O (2) sont alors respectivement 1,1 (2), 0,7 (3), 1 (1) et 2 (4) $Å^2$.

Les résultats des deux affinements sont en bon accord; néanmoins, les données recueillies sur monocristal paraissant plus dignes de confiance en raison de l'absence de superposition, c'est la valeur $x = 0,425$ qui a été retenue pour le calcul des distances. Elle se situe à la limite supérieure du domaine d'existence de la majorité des pyrochlores connus ($0,395 < x < 0,425$). Cette situation entraîne, comme l'ont remarqué Pannetier et Lucas ([13]), un environnement octaédrique du ruthénium presque régulier et, en conséquence, un environnement cubique fortement déformé pour le bismuth. Les distances O-O dans un octaèdre $RuO_6$ valent 2,68 Å (six fois) et 2,90 Å (six fois); la distance Ru-O (1,98 Å) correspond bien à la somme des rayons ioniques de l'oxygène en coordination 4 et du ruthénium en coordination 6 (1,38 Å+0,62 Å) ([14]). Le bismuth a une coordination cubique (6+2) : Bi-O (1) = 2,56 Å (six fois) et Bi-O (2) = 2,23 Å (deux fois).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par les auteurs pour la phase $Bi_3Ru_3O_{11}$ ([15]). L'environnement des atomes de ruthénium est qualitativement le même et les distances Ru-O sont proches; par contre, l'enchaînement des octaèdres $RuO_6$ est totalement différent : liés par une arête dans $Bi_3Ru_3O_{11}$ avec la possibilité d'une interaction métal-métal (Ru-Ru = 2,60 Å), ils sont unis par un sommet dans $Bi_2Ru_2O_7$, toute liaison métal-métal étant exclue dans ce cas (Ru-Ru = 3,64 Å).

L'environnement cubique se retrouve pour une partie des atomes de bismuth dans $Bi_3Ru_3O_{11}$, avec toutefois une déformation moins importante; cependant les ensembles $Bi_8O_4$, mis en évidence dans ce dernier composé, n'existent pas dans la phase pyrochlore.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) P. C. Donohue, J. M. Longo, R. D. Rosenstein et L. Katz, *Inorg. Chem.*, 4 (8), 1965, p. 1152-1153.
(2) H. J. Deiseroth et H. K. Muller-Buschbaum, *Zeits. Anorg. Allg. Chem.*, 375, 1970, p. 152-156.
(3) D. Babel, *Zeits. Anorg. Allg. Chem.*, 387, 1972, p. 161-178.
(4) J. L. Fourquet, C. Jacobini et R. de Pape, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 393-404.
(5) R. J. Bouchard et J. L. Gillson, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 669-680.
(6) F. Abraham, G. Nowogrocki et D. Thomas, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 421.
(7) J. Tréhoux et G. Nowogrocki, Programme non publié.
(8) C. T. Prewitt, *S. F. L. S.* 5, Report ORNL - TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U. S. A.
(9) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7 (9), 1968, p. 1704.
(10) D. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta Cryst. Danem.*, 18, 1965, p. 104.
(11) D. T. Cromer, *Acta Cryst. Danem.*, 18, 1965, p. 17.
(12) M. Tokonami, *Acta Cryst. Danem.*, 19, 1965, p. 486.
(13) J. Pannetier et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 797-806.
(14) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst. Danem.*, B 25, 1969, p. 925-946.
(15) F. Abraham, G. Nowogrocki et D. Thomas, soumis à publication.

*Laboratoire de Cristallographie,*
*U. E. R. de Chimie,*
*Université des Sciences et Techniques de Lille,*
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de [benzo (b) thiényl-2′]-2 thio-1 chromones par oxydation de thio-1 chromènes à l'aide de dioxyde de sélénium.* Note (*) de MM. **Jacques Van Coppenolle** (1) et **Marcel Renson**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation du thio-1 chromène par $SeO_2$ dans l'éthanol à l'ébullition conduit à une substance nouvelle, la [benzo (*b*) thiényl-2′]-2 thio-1 chromone, accessible également par synthèse de Simonis. La réaction peut être généralisée à d'autres thio-1 chromènes non substitués dans l'hétérocycle. Par contre, elle n'a pas été observée en série séléniée.

A la suite des travaux de Ruwet [(2), (3)], nous avons entrepris une étude systématique des réactions d'oxydation des chromènes soufrés et séléniés.

Les résultats de cette étude, qui feront l'objet de publications ultérieures, témoignent de la complexité de ces réactions, et de l'influence déterminante qu'y exercent, entre

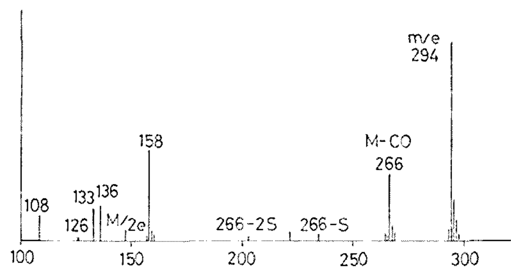
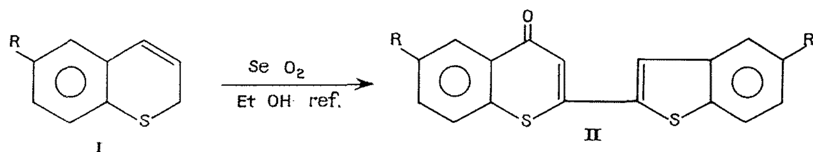



Fig. 1

autres facteurs, la température, le solvant, la nature de l'oxydant et sa concentration par rapport à celle du substrat.

Nous avons pu constater également une différence notable de comportement entre les thio-1 chromènes et leurs isologues séléniés. Cette différence est illustrée, notamment par la réaction assez inattendue que nous décrivons dans cette Note, et caractéristique de la série sulfurée uniquement.

A partir du produit brut d'oxydation du thio-1 chromène [(I), R = H] par le dioxyde de sélénium dans l'éthanol à l'ébullition, nous avons pu isoler avec un rendement acceptable (40 à 45 %), une substance nouvelle qui s'est avérée être la [benzo (*b*) thiényl-2′]-2 thio-1 chromone [(II), R = H].



Ce composé se présente sous forme de cristaux brun violacé fondant à 169-170°, moyennement solubles dans le benzène et le chloroforme, faiblement dans l'éther. La coloration s'avère, au vu de la chromatographie sur couche mince, n'être due qu'à une impureté, qui s'élimine, non sans difficulté, par une série de recristallisations ou de sublimations sous vide.

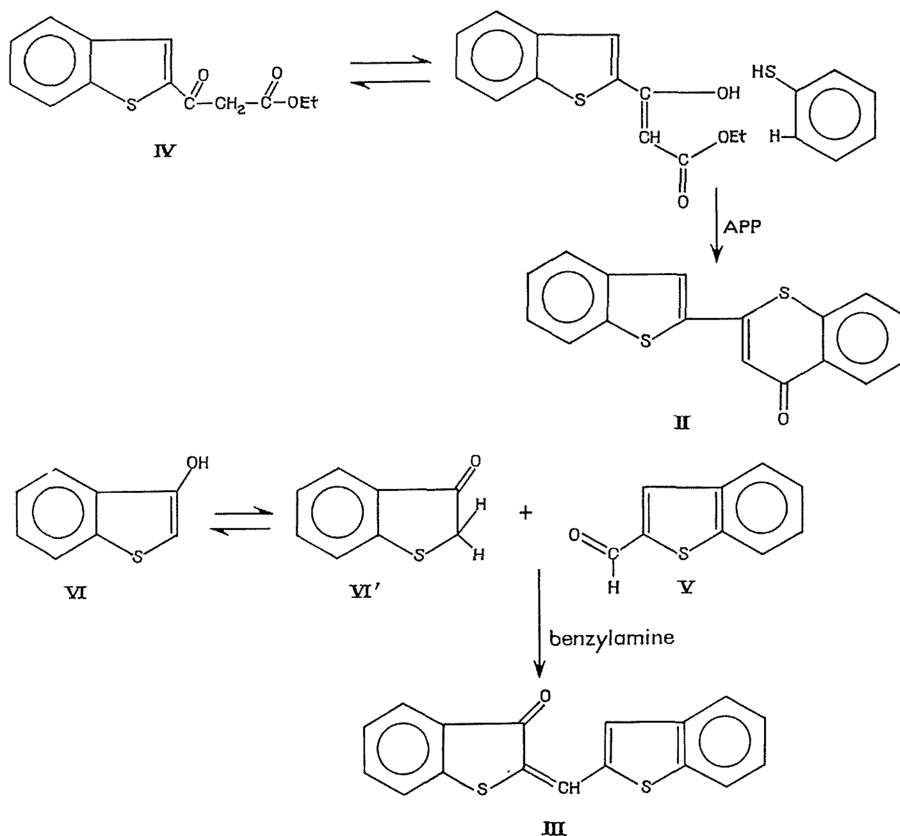



Fig. 2

Le spectre infrarouge de (II) comporte à 1 610 $cm^{-1}$ (KBr) la bande d'absorption intense du groupement carbonyle des chromones; le spectre RMN (60 MHz; $CDCl_3$; référence interne HMDS), en dehors du signal bien séparé du proton situé en ortho du carbonyle sur l'homocycle ($\delta = 8{,}47.10^{-6}$), ne présente qu'un massif complexe de $\delta = 7{,}1$ à $8{,}70.10^{-6}$).

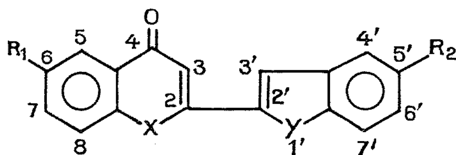
Le spectre de masse (*fig.* 1) fait apparaître un pic moléculaire intense M à $m/e = 294$ (pic de base); une première fragmentation s'effectue avec perte de CO ($m/e = 266$; intensité = 33 % du pic de base); le pic métastable correspondant est observable aux environs de 241 ($m^*$ calculé = 240,7); on distingue aussi deux pics peu importants à $m/e = 234$ (266 – S) et 202 (266 – 2 S), le pic $m/2e$ à 147 et,

à $m/e = 133$, le pic $m/e-1$ du benzo (*b*) thiophène. On remarque aussi des pics importants à $m/e = 136$ $\left(C_6H_4\begin{matrix} C\equiv O^+ \\ S^{\cdot} \end{matrix}\right)$ et 158 (M − 136) ainsi qu'à partir du pic 136 le pic faible 108 (136 − CO). L'ensemble de ces données de même que les résultats d'analyse (trouvé %, C = 68,9; H = 3,5; calculé %, pour $C_{17}H_{10}OS_2$ : C = 69,38; H = 3,40) sont en bonne concordance avec la formule proposée. Ces résultats pourraient cependant s'appliquer également avec succès à l'aurone (III), qui est l'isomère de (II).

Cette ambiguïté de structure n'a pu être levée que par la synthèse sûre de ces deux substances (*fig.* 2).

Le composé (II) (F 170°) a pu être obtenu par réaction de Simonis entre le thiophénol et le benzo (*b*) thiénoyl-2 acétate d'éthyle (IV) (*fig.* 2). Pour sa part, le composé (III) (F 229°) s'obtient aisément par condensation entre le formyl-2 benzo (*b*) thiophène (V) et le thioindoxyle (VI).

La comparaison des points de fusion et l'épreuve du mélange ne laissent subsister aucun doute sur la conformité de la structure chromone (II). Sur base de cette structure, on peut prévoir l'application de cette réaction à d'autres chromènes, à condition que ceux-ci ne comportent aucun substituant dans l'hétérocycle, ce que confirme l'expérience. Ainsi, l'oxydation du méthyl-6 thio-1 chromène a permis d'obtenir une chromone diméthylée en 6 et 5' [(II), R = $CH_3$] identique à celle que fournit la synthèse de Simonis. Par contre, aucun composé de ce type n'a jamais pu être décelé dans les produits d'oxydation de séléno-1 chromènes. Qui plus est, lorsque nous avons soumis à l'oxydation un mélange équimolaire de thio-1 et séléno-1 chromènes, la chromatographie fait apparaître qu'il ne se forme aucun des composés « mixtes » [($VII_4$) ou ($VII_5$)] que la synthèse de Simonis permet d'obtenir (tableau).




TABLEAU

*Obtention de dérivés (VII) par la synthèse de Simonis*

| X | Y | $R_1$ | $R_2$ | Composé | F (°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| S............ | S | $CH_3$ | H | ($VII_1$) | 198-199 |
| S............ | S | H | $CH_3$ | ($VII_2$) | 181-182 |
| S............ | S | $CH_3$ | $CH_3$ | ($VII_3$) | 204-205 |
| S............ | Se | H | H | ($VII_4$) | 186-187 |
| Se............ | S | H | H | ($VII_5$) | 186 |

D'autre part, l'obtention des chromones du type (II) est liée à l'utilisation du système oxydant $SeO_2$/éthanol. L'utilisation d'autres solvants ne permet d'obtenir que des traces du composé (II), décelables par chromatographie; toutefois, les solvants protiques semblent favoriser sa formation. Par contre, le composé (II) n'a pu être identifié, de manière certaine dans le résidu des réactions utilisant d'autres agents d'oxydation.

Le mécanisme de cette réaction s'insère dans un schéma global d'oxydation des thio-1 chromènes. Celui-ci sera décrit dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

(2) A. Ruwet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 77, 1968, p. 465.

(3) A. Ruwet, J. Meessen et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 78, 1969, p. 459.

*Université de Liège,*
*Institut de Chimie organique,*
1 *bis, quai Roosevelt,*
4000 *Liège,*
*Belgique.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du thioglycolate d'éthyle sur les cétones insaturées. Étude de la réaction sur la benzylidèneacétophénone et les nitrochalcones.* Note (*) de

M. **Alain Xicluna**, M^lle^ **Christiane Guinchard**, MM. **Jean-François Robert** et **Jacques-J. Panouse**, transmise par M. Georges Champetier.

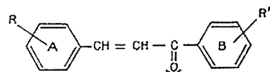
La condensation du thioglycolate d'éthyle sur la chalcone ou les nitrochalcones évolue vers un composé de simple addition ou vers un dérivé hydroxythiophanique. On met en évidence le rôle catalytique de la pipéridine et l'influence de la position du groupement nitré.

La condensation du thioglycolate d'éthyle **1** sur des cétones insaturées en présence de pipéridine conduit selon Mamlok et Panouse [1] à l'obtention d'un composé de simple addition de l'ester thioglycolique par son atome de soufre sur la liaison éthylénique d'un stéroïde.

Nous avons étendu cette réaction à des composés carbonylés α, β insaturés plus simples et en particulier à la benzylidèneacétophénone **2** *a*. La mise en réaction de cette chalcone nous a permis d'isoler le produit d'addition **3** *a* [2]. Ces résultats expérimentaux apparaissaient en contradiction avec ceux obtenus par Tilak et coll. [[3], [4]]. Ces auteurs, lorsqu'ils soumettent à l'action de **1** diverses cétones insaturées, dont la benzylidèneacétophénone **2** *a*, obtiennent des dérivés hydroxylés du tétrahydrothiophène, et en particulier **4** *a*, que l'on peut considérer comme des produits de cyclisation des dérivés de simple addition.

Cette apparente contradiction nous a conduits à étudier de façon plus approfondie la réaction entre la benzylidèneacétophénone **2** *a* et le thioglycolate d'éthyle **1**. Nous avons essayé d'une part de mettre en évidence le rôle joué par la pipéridine sur le cours de la réaction, d'autre part de voir l'influence de groupements nitrés, attracteurs d'électrons, présents sur l'un des sommets des noyaux A et B de la chalcone.

TABLEAU I




| Noyau A | | | | Noyau B | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chalcones | R | F (°C) | Réf. | Chalcones | R' | F (°C) | Réf. |
| **2** *b*........ | *o*-$NO_2$ | 124 | [5] | **2** *e*........ | *o*-$NO_2$ | 128 | [6] |
| **2** *c*........ | *m*-$NO_2$ | 145 | [5] | **2** *f*........ | *m*-$NO_2$ | 131 | [6] |
| **2** *d*........ | *p*-$NO_2$ | 164 | [5] | **2** *g*........ | *p*-$NO_2$ | 145 | [7] |

On réalise des condensations en partant dans tous les cas de 0,01 mole de chalcone **2** et de 0,01 mole de thioglycolate d'éthyle **1**.

1. Rôle de la pipéridine. — En l'absence de pipéridine **1** s'additionne seulement sur la liaison éthylénique de **2** *a* et conduit à **3** *a*.

— En présence de faibles quantités de pipéridine (0,002 mole) on isole également **3** *a* après élimination de la pipéridine par lavage à l'acide chlorhydrique.

— En présence de quantités de pipéridine comprises entre 0,002 et 0,01 mole il se forme un mélange de **3** *a* et de **4** *a*.

— Avec des quantités de pipéridine égales ou légèrement supérieures à 0,01 mole on obtient exclusivement **4** *a*.

— Enfin avec des quantités de pipéridine supérieures à 0,1 mole on obtient l'amide pipéridinique à noyau thiophane **5** *a*.

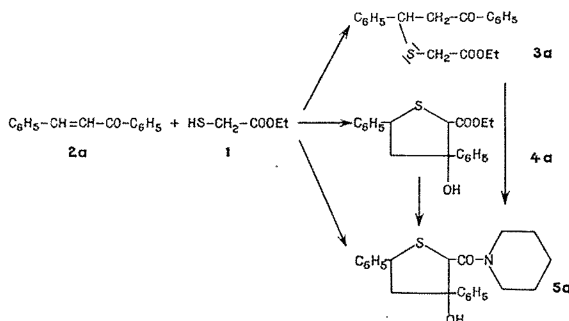



Fig. 1

Les expériences précédentes montrent que, hormis cette dernière réaction d'échange, la pipéridine intervient uniquement dans la cyclisation de **3** *a* en **4** *a*. Une conclusion analogue peut être tirée d'une étude par spectrographie infrarouge de la réaction en présence de pipéridine. Dès la mise en présence de **1** et de **2** *a* apparaissent des bandes correspondant à **3** *a*; celles correspondant à **4** *a* prennent naissance progressivement. Ceci nous a conduits à envisager le mécanisme réactionnel suivant : après addition très rapide de **1** sur la liaison éthylénique de **2** *a* avec formation de **3** *a*, la pipéridine attaquerait le carbonyle cétonique avec formation d'un intermédiaire **6**. L'azote pipéridinique fixerait un proton mobile du méthylène de la chaîne acétylthio, très proche dans l'espace, créant ainsi un carbanion qui contracterait une liaison avec le carbocation formé par le départ du noyau pipéridinique. Dans l'expérience aboutissant à **3** *a*, l'absence de pipéridine ne permet pas la formation de **6** et, partant, la création du cycle thiophanique.

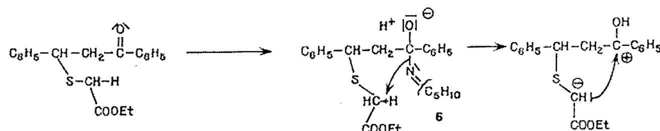



Fig. 2

2. Influence d'un groupement nitré, attracteur d'électrons, sur le cours de la réaction. — Afin d'apporter des précisions complémentaires sur la cyclisation de **3** *a* en **4** *a*, nous avons étudié l'action du thioglycolate d'éthyle **1** sur la benzylidèneacétophénone substituée en une position quelconque de l'un ou l'autre des noyaux aromatiques A et B par des groupements attracteurs ou donneurs d'électrons. Nous relatons uniquement dans le présent mémoire l'influence d'un groupement nitré.

Pour chacune des chalcones substituées nous avons fait deux expériences simultanées, l'une en présence de 0,002 mole, l'autre en présence de 0,01 mole de pipéridine. Après élimination de la pipéridine et du solvant par la méthode habituelle, nous avons soumis le mélange réactionnel à une chromatographie sur colonne de silice. Une première élution au benzène permet la séparation du dérivé thiophanique de type **4**; une seconde élution à l'éthanol sépare le produit de type **3**. Par pesée nous avons pu calculer le pourcentage respectif de chacun des composés.

Les résultats expérimentaux nous permettent d'affirmer que le groupement nitré placé sur n'importe quel sommet du noyau B favorise la réaction de cyclisation quelle que soit la quantité de pipéridine ajoutée (*voir* tableau II). Il apparaît donc logique d'admettre que les groupements attracteurs d'électrons sur le cycle B favorisent la création d'une charge positive sur le carbone du carbonyle et par là la réactivité de ce dernier.

On pouvait logiquement envisager une influence analogue en ce qui concerne la substitution sur le noyau A par des groupements nitrés; les résultats expérimentaux infirment cette hypothèse, tout au moins pour les benzylidèneacétophénones substituées en ortho et para du noyau A, **2** *b* et **2** *d*.

TABLEAU II

Noyau A

| Chalcones | | | (*) F (°C) | Pipéridine en mole 0,002 — Rendements (en %) | 0,01 |
|---|---|---|---|---|---|
| $o$-$NO_2$ | **2** *b*... | **3** *b* | 90 | 100 | 100 |
| | | **4** *b* | — | 0 | 0 |
| $m$-$NO_2$ | **2** *c*... | **3** *c* | 70 | 50 | 0 |
| | | **4** *c* | 90 | 50 | 100 |
| $p$-$NO_2$ | **2** *d*... | **3** *d* | 59 | 60 | 75 |
| | | **4** *d* | 166 | 40 | 25 |

Noyau B

| Chalcones | | | (*) F (°C) | Pipéridine en mole 0,002 — Rendements (en %) | 0,01 |
|---|---|---|---|---|---|
| $o$-$NO_2$ | **2** *e*... | **3** *e* | — | 0 | 0 |
| | | **4** *e* | 123 | 100 | 100 |
| $m$-$NO_2$ | **2** *f*... | **3** *f* | — | 0 | 0 |
| | | **4** *f* | 99 | 100 | 100 |
| $p$-$NO_2$ | **2** *g*... | **3** *g* | — | 0 | 0 |
| | | **4** *g* | 107 | 100 | 100 |

(*) Composés obtenus.

Si l'on tient pour acquis que la facilité de cyclisation est due à la mobilité des hydrogènes du groupe acétylthio, on est conduit à admettre que la cyclisation sera d'autant plus aisée que le carbanion est plus stable.

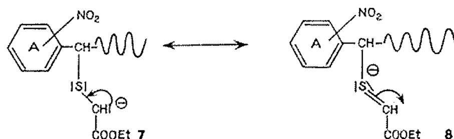



Fig. 3

Or, le carbanion doit exister sous une forme mésomère chargée négativement **8**. On peut admettre que des groupements attracteurs d'électrons situés en ortho et para du noyau A diminuent la charge négative du soufre et par là l'énergie de résonance **7** ↔ **8**. La stabilité

du carbanion s'en trouvera affectée et, partant, la facilité de cyclisation diminuée comme le prouvent nos expériences. Dans le cas où le groupement est situé en méta du noyau A les rendements de cyclisation se rapprochent davantage de ceux obtenus avec la benzylidène-acétophénone non substituée. Les effets électroniques ne se propagent pratiquement plus au-delà du noyau; de ce fait la polarisabilité de la liaison C−H du méthylène de la chaîne acétylthio est beaucoup moins modifiée.

Il nous paraît intéressant de signaler que le spectre RMN du dérivé thiophanique **4** *a* révèle un singulet à $5{,}6.10^{-6}$ (proton du groupement hydroxyle). Ceci laisse supposer que la réaction serait stéréospécifique. Des études sont en cours pour permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Partie expérimentale. — 1° (Diphényl-1.3 oxo-3 propylthio)-2 acétate d'éthyle **3** *a* : ébullition de 6 h dans le benzène de 0,01 mole de **1** et de 0,01 mole de **2** *a*. F 76°. *Analyse* $C_{19}H_{20}O_3S$. Infrarouge : 1 725, 1 700, 1 240 $cm^{-1}$. RMN : $1{,}2.10^{-6}$ (*t*-$CH_3$ Et), J = 7 Hz; $3{,}1.10^{-6}$ (*s*-$CH_2$−COOEt); $3{,}6.10^{-6}$ (*d*-$CH_2$−CH−), J = 7 Hz; $4{,}1.10^{-6}$ (*q*-$CH_2$ Et), J = 7 Hz; $4{,}8.10^{-6}$ (*m*-CH−$CH_2$−), J = 7 Hz; 7,4 et $7{,}9.10^{-6}$ (*m*-phénylique).

2° Carbéthoxy-2 hydroxy-3 diphényl-3.5 tétrahydrothiophène **4** *a* : ébullition de 6 h dans le benzène de 0,01 mole de **1** et de 0,01 mole de **2** *a* avec 0,01 mole de pipéridine F 109°; litt. ([4]) 109°.

3° Pipéridino-carbonyl-2 hydroxy-3 diphényl-3.5 tétrahydrothiophène **5** *a* : ébullition de 6 h dans le benzène de 0,01 mole de **1** et de 0,01 mole de **2** *a* en présence de 0,1 mole de pipéridine. F 166°. *Analyse* $C_{22}H_{25}NO_2S$. Infrarouge : 3 280, 1 600 $cm^{-1}$. RMN : $1{,}5.10^{-6}$ et $3{,}3.10^{-6}$ (2 *m*-pipéridiniques); $2{,}6.10^{-6}$ (*m*-$CH_2$−CH−); $4{,}7.10^{-6}$ (*s*-CO−CH−S); $5{,}3.10^{-6}$ (*m*-CH−$CH_2$−); $7{,}4.10^{-6}$ (*m*-phénylique); $3{,}3.10^{-6}$ (*s*-OH).

4° Benzylidèneacétophénones nitrées **2** *b* à **2** *g* : obtenues selon [([5]), ([6]), ([7])].

5° (Nitrophényl-1 phényl-3 oxo-3 propylthio)-2 acétates d'éthyle **3** *b*, **3** *c*, **3** *d* : préparés selon les méthodes indiquées pour 1 et 2 complétées par une chromatographie sur colonne de silice avec élution au benzène. F, *voir* tableau II. *Analyse* $C_{19}H_{19}NO_5S$.

6° Carbéthoxy-2 hydroxy-3 nitrophényl-5 phényl-3 tétrahydrothiophènes **4** *c*, **4** *d* et carbéthoxy-2 hydroxy-3 nitrophényl-3 phényl-5 tétrahydrothiophènes **4** *e*, **4** *f*, **4** *g* : obtenus selon les méthodes indiquées pour 1 et 2 complétées par une chromatographie sur colonne de silice avec élution à l'éthanol F, *voir* tableau II. *Analyse* $C_{19}H_{19}NO_5S$.

(*) Séance du 18 novembre 1974.

([1]) L. Mamlok et J.-J. Panouse, *J. Med. Besançon*, 1, 1968, p. 33-48.

([2]) A. Xicluna et J.-J. Panouse, *Com. Soc. chim.*, Dijon, novembre 1970 (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 8 *b*, 1971, p. 9).

([3]) B. D. Tilak, H. S. Desai et S. S. Gupte, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1609-1612.

([4]) B. D. Tilak et S. S. Gupte, *Indian J. Chem.*, 7, 1969, p. 9-16.

([5]) R. Sorge, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 1065.

([6]) W. Dilthey, L. Neuhaus et W. Schommer, *J. Prakt. Chem.*, 123, 1929, p. 235.

([7]) E. A. Brande et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 419.

*Laboratoire de Chimie pharmaceutique,*
*U. E. R. des Sciences médicales*
*et pharmaceutiques,*
25030 *Besançon Cedex.*

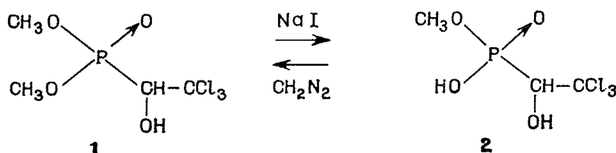
CHIMIE ORGANIQUE. – *Dédoublement du trichlorfon*. Note (*) de M^lle^ **Marie-Josèphe Brienne** et M. **Jean Jacques**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le trichlorfon (0.0-diméthyl hydroxy-1 trichloro-2.2.2 éthyl phosphonate) peut être dédoublé par cristallisation directe.

Le trichlorfon **1** (0.0-diméthyl hydroxy-1 trichloro-2.2.2 éthylphosphonate) préparé par réaction du chloral et du diméthyl phosphite [(1), (2)] est largement utilisé comme insecticide, comme antihelmintique vétérinaire et sur une moindre échelle, en médecine humaine, comme agent antiparasitaire.

Le mécanisme de son action comme inhibiteur de la cholinesterase, qui postule la formation irréversible d'un ester de la L-serine au niveau du site enzymatique, suggère que les deux énantiomères du trichlorfon pourraient ne pas posséder la même activité biologique.

Le trichlorfon (F 75°), traité par l'iodure de sodium dans l'acétone, est transformé en phosphonate monoacide **2** F 130°, qui peut être facilement dédoublé par l'intermédiaire




de ses sels avec la (+) α-phényléthylamine. Après recristallisation dans un mélange acétone-méthanol (2 : 1) le sel pur obtenu est décomposé sur résine acide (« Dowex » 50) dans le méthanol pour conduire à un acide-ester : F 146°, $[\alpha]_{578}^{25} = +3,7°$ (méthanol, $c = 5$).

Celui-ci, traité par le diazométhane, donne accès au trichlorfon optiquement actif : F 107°, $[\alpha]_{578}^{25} = +7,7°$ (méthanol, $c = 5$). L'identité des spectres infrarouges (à l'état solide) des cristaux du racémique et de l'énantiomère obtenu indique qu'il s'agit d'un conglomérat (3). Nous avons d'ailleurs confirmé le dédoublement spontané du trichlorfon racémique en vérifiant qu'un cristal isolé dissous dans une phase nématique induit sa transformation en cholestérique (4).

L'existence d'un conglomérat rend possible l'obtention des deux énantiomères par cristallisation directe suivant un processus de dédoublement par entraînement (5) qu'on mène à bien de la façon suivante et qu'il paraît nous utile de donner à titre d'exemple :

Une solution sursaturée, contenant pour 270 cm³ d'eau, 63,60 g de trichlorfon racémique et 2,30 g d'antipode dextrogyre, est refroidie à 30° : elle est amorcée avec 50 mg de (+) trichlorfon pur : l'agitation est poursuivie pendant 10 mn. A ce moment, le pouvoir rotatoire de la solution initialement de $\alpha_{364}^{30} = +0,144°$ ($l = 1$ dm) est passé à $-0,135°$. On essore 4,80 g de produit de pureté optique ~ 94 %. On dissout dans les eaux mères récupérées 4,8 g de racémique. On refroidit à 30° et amorce avec de l'antipode lévogyre, agite pendant 10 mn et on récolte 4,73 g de (−) trichlorfon pur à 94 %. Le processus peut être poursuivi *ad libitum*. Une seule recristallisation dans l'eau des antipodes obtenus permet d'atteindre la pureté optique.

Un dosage d'activité antiacétylcholinestérasique (7) obligeamment effectué par M. J. Rossier (Collège de France) ne permet pas de déceler de différence significative d'activité entre les deux antipodes du trichlorfon.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(1) W. F. BARTHEL, P. A. GIANG et S. A. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4186.

(2) W. LORENTZ, A. HENGLEIN et G. SCHRADER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2554.

(3) Cette observation confirme l'indication de Höhne et Lohs (6) selon laquelle le trichlorfon appartient au système cristallographique $P_{2_1 2_1 2_1}$, avec quatre molécules par maille, ce qui correspond à un groupe chiral.

(4) J.-P. PENOT, J. BILLARD et J. JACQUES, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4013.

(5) Pour la bibliographie, *voir* A. COLLET, M. J. BRIENNE et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 127.

(6) E. HÖHNE et K. H. LOHS, *Z. Naturforsch*, 24 B, 1969, p. 1071.

(7) Dosage suivant la méthode d'Ellman (G. L. ELLMAN, K. D. COURTNEY, V. ANDRES et R. FLATHUSTONE, *Biochem. pharmacol.*, 7, 1961, p. 88) en utilisant l'acétyl-cholinesterase type I d'érythrocytes bovins (« Sigma » St-Louis, U. S. A., réf. C 2379).

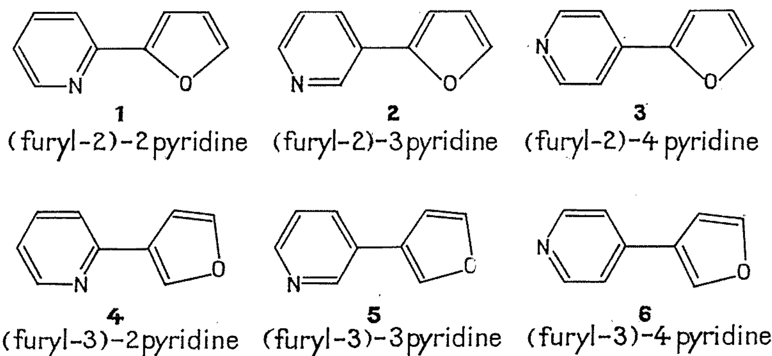
*Laboratoire de Chimie organique des Hormones,*
*Groupe de Recherches C. N. R. S. n° 20,*
*Collège de France,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des furylpyridines*. Note (*) de MM. **Pierre Ribereau**, **Gils Nevers**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons synthétisé quatre furylpyridines nouvelles. Les six isomères ont été préparés par formation du cycle furannique à partir de dérivés substitués de la pyridine : les (furyl-2)-*n* pyridines à partir des (pyridyl-*n*)-3 oxo-3 propionates d'éthyle et les (furyl-3)-*n* pyridines par l'intermédiaire des époxy-3.4 (pyridyl-*n*)-3 butynes.

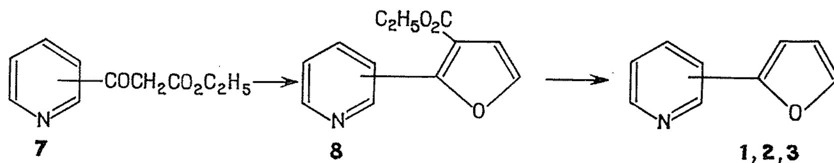
On a soumis ces composés à l'action de l'iodure de méthyle, de l'acide perphtalique, de quelques réactifs électrophiles et du butyllithium.

Parmi les six furylpyridines susceptibles d'exister, seules les (furyl-2)-3 pyridine et (furyl-3)-4 pyridine sont connues. Nous avons synthétisé les six isomères **1** à **6** et entrepris d'en étudier les propriétés.



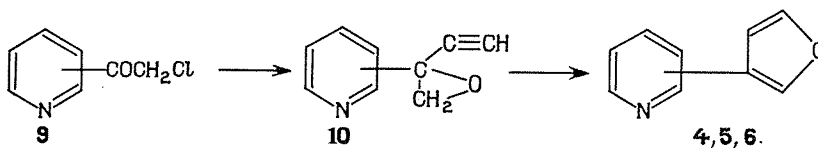

I. Synthèse des (furyl-2)-*n* pyridines. — Le composé **2** a été préparé pour la première fois à partir du (pyridyl-3)-3 oxo-3 propionate d'éthyle et de l'éthyle dichloro-1.2 éthyle éther par Lions et Ritchie ([1]). Ce composé a aussi été obtenu par Eloy et Deryckere ([2]) à partir de l'acide (furyl-2)-5 pentadiènoïque. Enfin l'isomère **2** a été isolé après irradiation de l'iodo-3 pyridine en présence de furanne par Ryang et Sakurai ([3]).

Nous avons fait réagir les (pyridyl-*n*)-3 oxo-3 propionates d'éthyle **7** ([4]) et l'acétate de dichloro-1.2 éthyle en présence d'ammoniaque. Après distillation de l'intermédiaire, les esters furanniques **8** ont été hydrolysés et décarboxylés, conduisant ainsi aux trois (furyl-2)-*n* pyridines **1**, **2** et **3**.



II. SYNTHÈSE DES (FURYL-3)-*n* PYRIDINES. — L'isomère **6** a déjà été préparé par Wiegand et coll. ([5]) en aromatisant l'alcool obtenu par réaction du pyridyl-4 lithium avec la tétrahydrofuranone-3.

Nous avons effectué la synthèse des trois (furyl-3)-*n* pyridines à partir des chloroacétylpyridines **9** ([6]). Les époxy-3.4 (pyridyl-*n*)-3 butynes **10** intermédiaires ont été obtenus par la méthode que Miller ([7]) a appliqué au dérivé benzénique correspondant.




Les isomères **5** et **6** sont préparés en isomérisant l'époxybutyne correspondant en milieu acide dilué et en présence de sel mercurique.

Le composé **4** a été isolé en faisant réagir l'époxybutyne avec l'éthanol en présence d'acide, puis en traitant l'intermédiaire par l'éthylate de sodium et enfin par de l'acide dilué.

Une méthode semblable de cylisation en milieu basique a été étudiée par Holand et Epsztein ([8]) avec l'hexadécadiyne-6.10 diol-8.9.

Les pyridylfurannes présentent les caractéristiques suivantes :

**1**, É 83°C/0,3 mm; **2**, É 81°C/0,2 mm; **3**, F 69°C; **4**, É 68°C/0,2 mm; **5**, É 72°C/0,2 mm; **6**, É 80°C/0,3 mm.

*Spectre de RMN* ($CDCl_3$, δ $10^6$/TMS) :

**1** : Pyridine, $H_3$ et $H_4$ massif centré à 7,62; $H_5$ 7,06; $H_6$ 8,56; Furanne, $H_3$ 7,03; $H_4$ 6,48; $H_5$ 7,48.

**2** : Pyridine, $H_2$ 8,92; $H_4$ 7,87; $H_5$ 7,22; $H_6$ 8,46; Furanne, $H_3$ 6,70; $H_4$ 6,45; $H_5$ 7,47.

**3** : Pyridine, $H_2$ et $H_6$ massif centré à 8,57; $H_3$ et $H_5$ massif centré à 7,46; Furanne, $H_3$ 6,82; $H_4$ 6,47; $H_5$ 7,50.

**4** : Pyridine, $H_3$ et $H_4$ massif centré à 7,45; $H_5$ 7,12; $H_6$ 8,62; Furanne, $H_2$ 8,05; $H_4$ : 6,92; $H_5$ 7,49.

**5** : Pyridine, $H_2$ 8,67; $H_4$ 7,68; $H_6$ 8,48; Furanne, $H_2$ 7,73; $H_4$ 6,67; $H_5$ 7,46.

**6** : Pyridine, $H_2$ et $H_6$ massif centré à 8,60; $H_3$ et $H_5$ massif centré à 7,35; Furanne, $H_2$ 7,88; $H_4$ 6,75; $H_5$ 7,52.

Nous avons étudié l'action de quelques réactifs des cycles pyridynique et furannique.

L'acide picrique donne les picrates des furylpyridines.

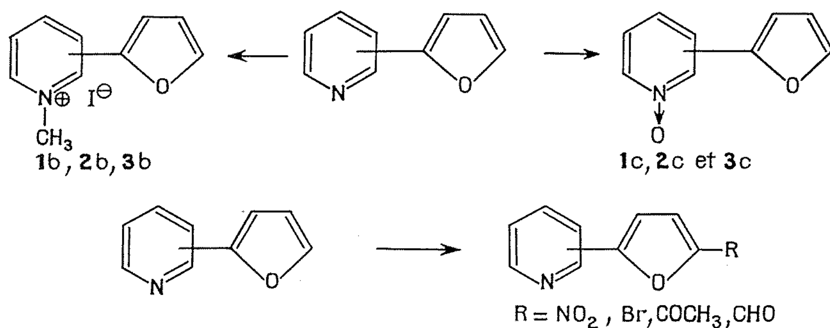
F = **1** *a*, 163°C; **2** *a*, 150°C; **3** *a*, 192°C; **4** *a*, 170°C; **5** *a*, 144°C; **6** *a*, 232°C.

L'iodure de méthyle conduit aux iodures de furyl méthyl-1 pyridiniums.

F = **1** *b*, 158°C; **2** *b*, 228°C; **3** *b*, 179°C; **4** *b*, 137°C; **5** *b*, 201°C; **6** *b*, 204°C.

L'acide perphtalique permet de préparer les (furyl-2)-*n* pyridine N-oxydes avec des rendements compris entre 50 et 70 %.

F = **1** *c*, 94°C; **2** *c*, 94°C; **3** *c*, 161°C.




L'acide nitrique réagit en présence d'anhydride acétique et d'acide sulfurique pour donner les (nitro-5 furyl-2)-*n* pyridines avec des rendements compris entre 68 et 73 %.

F = **1** *d*, 144°C; **2** *d*, 130°C; **3** *d*, 198°C.

Le brome réagit en solution dans l'acide acétique et conduit aux (bromo-5 furyl-2)-*n* pyridines avec des rendements compris entre 63 et 73 %.

F = **1** *e*, 56,5°C; **2** *e*, 52°C; **3** *e*, 115°C.

Nous avons fait réagir le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium dans le dichloro-1.2 éthane. Nous avons isolé les (acétyl-5 furyl-2)-*n* pyridines avec des rendements compris entre 69 et 83 %.

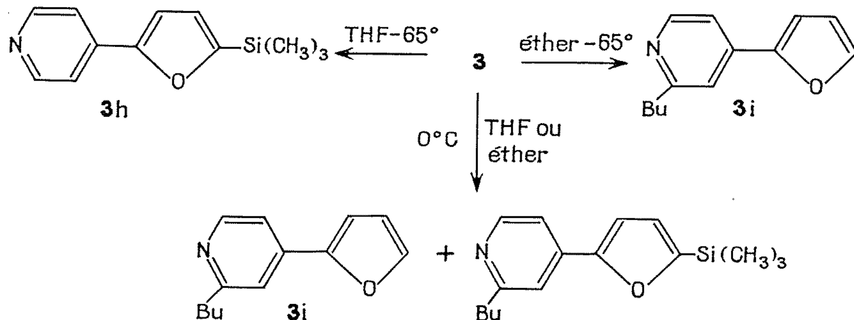
F = **1** *f*, 90°C; **2** *f*, 84-85°C; **3** *f*, 90°C.

L'action du diméthylformamide et de l'oxychlorure de phosphore nous a permis d'isoler l'aldéhyde seulement dans les cas des isomères **1** et **2**.

F = **1** *g*, 85°C; **2** *g*, 100°C; Rdt = **1** *g*, 30 %; **2** *g*, 15 %.

Nous avons entrepris l'étude de l'action du *n*-butyllithium sur ces composés. Dans le cas de la (furyl-2)-4 pyridine la réaction est sensiblement modifiée par les conditions opératoires.

Nous avons fait réagir le *n*-butyllithium dans les conditions indiquées puis le chlorotriméthylsilane.



Dans le THF à froid nous obtenons le composé **3** *h*, ce qui indique qu'il y a eu métallation du furanne. Dans l'éther à −65°C nous obtenons le composé **3** *i*, ce qui indique une addition du butyllithium sur la pyridine suivie d'une oxydation. A 0°C on obtient un mélange de **3** *i* et **3** *h*. On observe une addition puis une métallation du produit d'addition.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

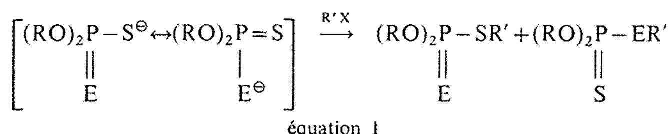
(1) F. Lions et E. Ritchie, *J. Proc. Roy. Soc.*, N. S. Wales, 74, 1940, p. 110.
(2) F. Eloy et A. Deryckere, *Chim. Ther.*, 5, (6), 1970, p. 416.
(3) H. S. Ryang et H. Sakurai, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1972, p. 595.
(4) C. D. Hurd dt C. N. Webb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 551.
(5) G. E. Wiegand, V. J. Bauer et S. R. Safir, *J. Med. Chem.*, 14, (3), 1971, p. 214.
(6) A. Dornow, *Ber.*, 3, 1940, p. 185; K. Winterfeld et H. Von Kosel, *Arch. Pharmaz.*, 278, 1940, p. 70.
(7) D. Miller, *J. Chem. Soc.*, 1969, (C), p. 12.
(8) S. Holand et R. Epsztein, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4449.

*Laboratoire de Chimie organique,*
*Institut National Supérieur,*
*de Chimie industrielle de Rouen*
*et Institut Scientifique*
*de Haute-Normandie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des phosphoramidures. Alkylation de thiophosphoramidures de lithium : mise en évidence d'un anion ambident.* Note (*) de MM. **Michel Dreux** et **Philippe Savignac**, présentée par M. Henri Normant.

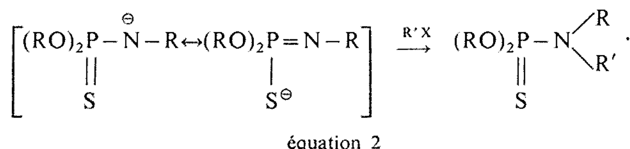
Les thiophosphoramidures de lithium préparés avec le *n*BuLi dans le THF réagissent avec les agents alkylants au soufre et à l'azote. L'orientation de la réaction dépend de la nature de l'agent alkylant et du substituant lié à l'azote.

Ainsi qu'il est représenté par l'équation 1 les anions phosphorés contenant du soufre réagissent avec les agents alkylants à la fois sur le soufre et sur l'autre élément E [E = O, Se; ([1])] mais avec une nette préférence pour le soufre lorsque E = O :



équation 1

Par contre, Miller et O'Leary ([2]) ont montré que les anions thiophosphoramides réagissent exclusivement à l'azote plutôt qu'au soufre pour donner un N alkyl thiophosphoramide selon l'équation 2 :



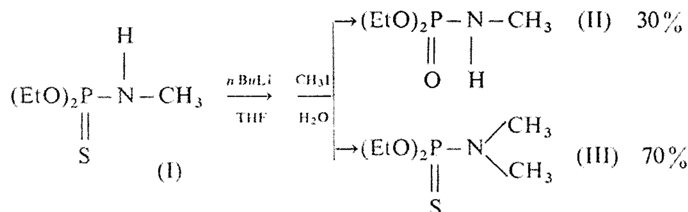
équation 2

Ce résultat est indépendant de l'agent alkylant ($CH_3I$, $Et_2SO_4$, $BrCH_2CH=CH_2$, $ClCH_2COOCH_3$) du solvant (éther, DME, *t* butanol) ou de la base utilisée (*t* BuOK, *n* BuLi, NaH). Il surprit les auteurs eux-mêmes.

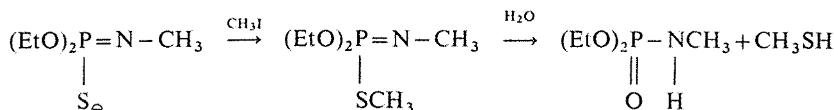
Notre étude sur les thiophosphoramidures de lithium nous a conduits à des résultats opposés, favorables à l'existence d'un anion ambident dont la réactivité obéit à l'équation 1.

Nous avons trouvé que les O, O-diethyl thiophosphoramidures lithiens dans le THF réagissent avec les agents alkylants à la fois sur le soufre et sur l'azote. Les proportions dépendent de la nature de l'alkylant (« dur » ou « mou ») et du substituant R porté par l'azote.

Ainsi



(II) provient de l'hydrolyse du produit de S alkylation




L'identification de (I, (II) et (III) est aisément réalisée à l'aide des spectres infrarouge, RMN du proton et du phosphore 31, ainsi que le montrent les caractéristiques spectrales rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

| | Infrarouge | RMN $^1H$ ($CCl_4$, TMS) | RMN $^{31}P$ (pur $H_3PO_4$ externe) |
|---|---|---|---|
| (I)............. | $\nu_{P=S}$ 640 $cm^{-1}$ | $\delta_{CH_3N}$ = 2,55.$10^{-6}$ doublet de doublet<br>$J_{PNCH_3}$ = 13 Hz<br>$J_{CH_3NH}$ = 5,5 Hz | $\delta$ = — 73.$10^{-6}$ |
| (II)............. | $\nu_{P=O}$ 1 230 $cm^{-1}$ | $\delta_{CH_3N}$ = 2,5.$10^{-6}$ doublet de doublet<br>$J_{PNCH_3}$ = 12 Hz<br>$J_{CH_3NH}$ = 5,5 Hz | $\delta$ = — 11.$10^{-6}$ |
| (III)............ | $\nu_{P=S}$ 640 $cm^{-1}$ | $\delta_{CH_3N}$ = 2,7.$10^{-6}$ doublet<br>$J_{P-NCH_3}$ = 12 Hz | $\delta$ = — 76.$10^{-6}$ |

L'anion à l'azote est formé à l'aide du *n* BuLi dans le THF à −30°; après 1 h de contact à cette température, et retour à l'ambiante, on ajoute l'agent alkylant et abandonne 3 h. Suivant la nature de l'agent alkylant R'X et du substituant R porté par l'azote nous obtenons les résultats suivants (tableau II).

TABLEAU II

| $(EtO)_2P(S)NHR$ | R'X | $(EtO)_2P(O)NHR$ | $(EtO)_2P(S)N(R)(R')$ |
|---|---|---|---|
| $CH_3$.................. | $SO_4Me_2$ | - | 100 |
| » .................. | $ClCH_2O\ CH_3$ | - | 100 |
| » .................. | I $CH_3$ | 30 | 70 |
| iso $C_3H_7$.............. | I $CH_3$ | 40 | 60 |
| $C_6H_{11}$................ | I $CH_3$ | 60 | 40 |
| $C_6H_5$ (*)............... | I $CH_3$ | 20 | 60 |
| $CH_2C_6H_5$............. | I $CH_3$ | 20 | 80 |

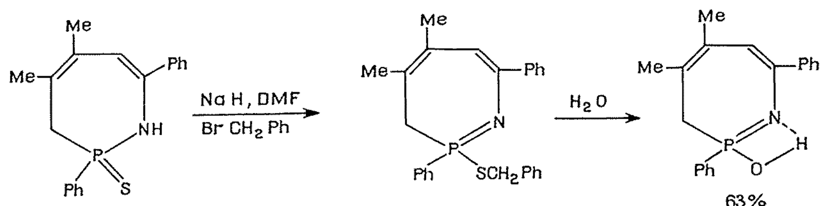
(*) réaction incomplète.

Ces réactions ne sont pas toujours reproductibles; les pourcentages donnés représentent une moyenne.

La théorie HSAB de Pearson ([3]) permet d'interpréter ces résultats; les réactifs durs ($SO_4Me_2$, $ClCH_2OCH_3$) alkylent préférentiellement le site dur (amidure) et le réactif mou ($ICH_3$) le site mou (thiolate). L'environnement direct du soufre ne changeant pas, son caractère mou n'est pas affecté; à l'inverse, le caractère dur de l'azote varie avec la nature de R.

Nous n'avons pas observé de réactivité des thiophosphoramidures lithiens préparés dans l'éther; seul l'anion lithien dérivant de $(EtO)_2P(S)NHCH_3$ y est soluble. Après hydrolyse on récupère le produit de départ souillé de produit oxygéné.

Parallèlement à cette étude, citons les travaux de Lampin et Mathey (4) qui ont observé la conversion du groupement P=S en groupement P=O dans la réaction suivante :




qui montre que, là également, la métallation et l'alkylation se sont effectuées sur le soufre.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 12/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958, 4e éd., p. 653; R. F. Hudson, *Organic Chemistry*, VI, Academic Press, 1965, p. 125; J. Michalski et Z. Tulimowski, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Ser. Sci. Chim., 14, 1966, p. 217; Z. Tulimowski, *Ph. D. Thesis* Lödz, 1965; S. A. Shevelev, *Russian. Chem. Res.*, 39, 1970, p. 844.

(2) B. Miller et T. P. O'Leary, Jr, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3382.

(3) R. G. Pearson, *J. Chem.*, 45, 1968, p. 581 et 643; J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3871; N'Guyen Trong Anh *L'Actualité chimique*, 1, 1974, p. 9.

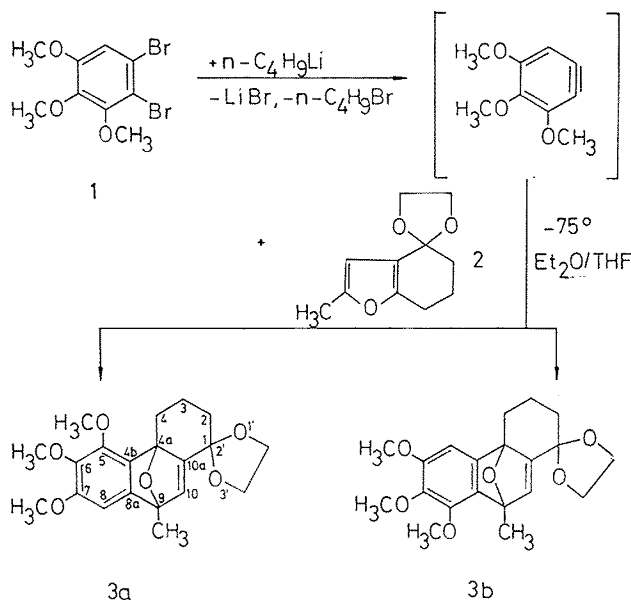
(4) J. F. Lampin et F. Mathey, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 5367.

*Laboratoire de Synthèse organique,*
*ERA C. N. R. S.* 31,
*Université Pierre et Marie Curie,*
4, *place Jussieu*, Tour 44-45,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés de la triméthoxy-5.6.7 hexahydrophénanthrénone-1* [1]. Note (*) de MM. **Werner Tochtermann** et **Alain Lebouc**, présentée par M. Henri Normant.

Une synthèse simple des dérivés **3** *a* et **4** *a* à partir du triméthyl-éther pyrogallol et du cétal **2** est ici décrite; le méthoxy cyclohexadiènol **4** *a* est obtenu par traitement de l'oxanorbornadiène **3** *a* avec le méthanol en présence d'une trace d'acide chlorhydrique.

Les stéroïdes à structures modifiées acquièrent actuellement une importance grandissante; dans le but de préparer par synthèse totale [2] des oestrogènes fonctionnalisés, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la synthèse simple de dérivés tricycliques de base nécessaires, et en particulier au triméthoxy-5.6.7 (et -6.7.8) méthyl-9 hexa-

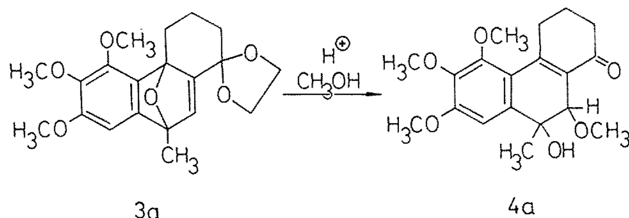



hydro-1.2.3.4.4 *a*.9 spiro [époxyphénanthrène-4 *a*.9.[1.2′] dioxolanne-1.3] **3** par condensation diénique du type Diels et Alder entre le triméthoxy-3.4.5 déhydro-1.2 benzène, et le dioxolanne du méthyl-2 oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) furanne **2,** selon le schéma réactionnel de la figure. Le dibromo-1.2 triméthoxy-3.4.5 benzène **1**, a été préparé à partir du diméthoxy-3.5 pyrogallol en modifiant légèrement les conditions opératoires de Kuhn et Grün [3] : $\acute{E}_{0,4}$ 120°; $n_D^{20}$ 1, 5825; $^{H}$RMN : δ 3,85−3,91.$10^{-6}$ [(d) $OCH_3$, 6H+3H]; δ 6,92.$10^{-6}$ [(s) $H_6$]; le produit **2** est préparé selon la méthode mise au point par [4].

Les composés **1** et **2** sont dissous dans un mélange éther-tétrahydrofuranne et la solution de *n*-butyllithium est ajoutée lentement à une température de −75°; on laisse revenir à la température ambiante, hydrolyse, évapore et chromatographie le résidu sur alumine basique [activité II-III; cyclohexane-acétate d'éthyle (95−5)].

*A priori* on peut en effet attendre deux types de produits d'addition isomères **3** *a* et **3** *b*; or les études chromatographiques et de RMN ne révèlent la présence que d'un seul produit d'addition **3**; il présente les caractéristiques suivantes : F 145° (acétate d'éthyle-éther de pétrole); Rdt 15 %; $^{H}$RMN : δ 1,83.10$^{-6}$ [(s) $CH_3$]; δ 1,85 − 2,25.10$^{-6}$ [(massif non résolu) cycle C]; δ 2,3−3,6.10$^{-6}$ [(massif non résolu) cycle dioxolannique)]; δ 3,76 − 3,83.10$^{-6}$ [(d) $OCH_3$]; δ 3,96.10$^{-6}$ [(s) $OCH_3$]; δ 6,46.10$^{-6}$ [(s) $H_{10}$]; δ 6,58.10$^{-6}$ [(s) $H_8$ ar.]; *analyse* $C_{20}H_{24}O_6$ : calculé %, C 66, 66; H 6, 66; trouvé %, C 66, 84; H 6, 71.

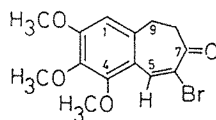
La comparaison de ce spectre de RMN avec le spectre de produits similaires ([1]) nous fait penser plutôt à la forme **3** *a*, peut être spatialement la moins encombrée; en particulier le déplacement chimique du groupement méthyle est le même dans le produit diméthoxylé (**3** *a*, H à la place de $OCH_3$ en $C_5$); des preuves supplémentaires en faveur de la structure **3** *a* ont été données par l'étude du produit de transposition et d'ouverture de **3** *a* en milieu méthanolique en présence d'une trace d'acide chlorhydrique dilué ([5]) :

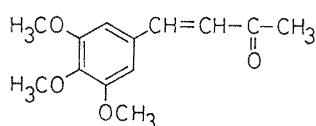



L'hydroxy-9 tétraméthoxy-5.6.7.10 méthyl-9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrènone-1, **4** *a* présente les caractéristiques suivantes : F 130° (éther/acétate d'éthyle); infrarouge (KBr) : $\nu_{OH}$ 3 510 cm$^{-1}$; $\nu_{CO}$ 1 655 cm$^{-1}$; $^{H}$RMN : δ = 1,28.10$^{-6}$ [(s) $CH_3$]; δ 1,95 − 3,1.10$^{-6}$ [(massif non résolu) cycle C]; δ 3,33.10$^{-6}$ [(s) $OCH_3$-10]; δ 3,83 − 3,95.10$^{-6}$ [(t) $OCH_3$]; δ 4,35.10$^{-6}$ [(s) $H_{10}$] et δ 7,17.10$^{-6}$ [(s) $H_8$ ar]; Rdt 67 %. *Analyse* $C_{19}H_{25}O_6$, calculé %, C 65, 52; H 6, 90; trouvé %, C 65, 88, H 6, 68.

La variation du déplacement chimique du proton $H_8$, de la valeur δ 6,58.10$^{-6}$ dans **3** *a* à la valeur δ 7,17.10$^{-6}$ dans **4** *a*, montre une modification de son environnement au cours de cette réaction et par suite constitue une preuve en faveur des structures supposées **4** *a* et **3** *a*.

Nous avons ensuite comparé les spectres ultraviolets du composé de constitution présumée **4** *a* et de la bromo-6 triméthoxy-2.3.4 dihydro-8.9 benzocycloheptène-7H one-7, **5** et de la (t)-triméthoxy-3.4.5 benzalacétone **6** [([6]) et ([7])].




5 6

Les résultats sont les suivants :

| | $\lambda_1$ max (nm) | $\varepsilon_1$ | $\lambda_2$ max (nm) | $\varepsilon_2$ | Solvant |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 *a*..... | 255 | 15 000 | 338 | 17 900 | $CH_3OH$ |
| 5....... | 256 | 9 000 | 350 | 13 800 | $C_2H_5OH$ |
| 6....... | 228 | 16 000 | 317 | 18 000 | $CH_3OH$ |

les spectres ultraviolets de **4** *a* et **5** sont très similaires et nous pouvons donc attribuer au produit d'addition de condensation diénique la structure **3** *a*; le spectre ultraviolet de **6** serait alors plus à rapprocher de celui de l'analogue **4** *b* que l'on pourrait obtenir à partir de **3** *b* s'il existait.

*N. B* : Dans le but d'augmenter le rendement et de comparer les préparations et les produits obtenus nous avons envisagé la synthèse du produit d'addition **3** *a* à partir de l'acide amino-2 triméthoxy-3.4.5 benzoïque.

Malgré le rendement actuel encore modeste pour **3** *a*, la synthèse rapportée ici est une méthode simple pour préparer **3** *a* et **4** *a* en quantité suffisante pour la synthèse de dérivés fonctionnalisés du triméthoxy-1.2.3 oestratriènol, qui est en cours [([8]), ([9])].

(*) Séance du 16 décembre 1974.

([1]) W. Tochtermann, G. Stubenrauch et H. Zimmermann, *Composés polycycliques*, partie VII, partie VI (*Chem. Ber.*, en préparation).

([2]) *Voir* L. F. Fieser et M. Fieser, *Steroide*, Verlag Chemie Weinheim, 1961, S. 528 ff; L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.

([3]) M. Kuhn et S. Grün, *Monatsh. Chem.*, 46, 1925, p. 75-90.

([4]) W. Tochtermann, G. Stubenrauch, K. Reiff, et U. Shumacher, *Chem. Ber.*, 107, 1974, p. 3340.

([5]) W. Tochtermann, K. Reiff, U. Shumacher et G. Stubenrauch, *Chem. Ber.*, 107, 1974, p. 3353.

([6]) W. Tochtermann, D. Shäfer et D. Pfaff, *Liebigs Ann. Chem.*, 764, 1972, p. 1-10.

([7]) T. Imaki, *J. Agr, Chem. Soc. Jap.*, 20, 1944, p. 289 et *C. A.* 1949, p. 1743 e.

([8]) W. S. Johnson, J. W. Petersen et C. D. Gutsche, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2274; *Ibid.*, 69, 1947, p. 2942 et L. Velluz, J. Valls et G. Nominé, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 185 et *Angew. Chem.* (Internat. Ed.), 4, 1965, p. 181.

([9]) Ce travail constitue une partie des recherches de A. L. effectuées au cours du stage postdoctoral à Darmstadt (fondation Alexander von Humboldt) (Bad Godesberg).

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un appareil Acculab 4 « Beckman », ceux de RMN sur un appareil « Varian » A-60-A (référence interne TMS); les analyses élémentaires ont été effectuées dans les laboratoires Ilse Beetz, Kronach/Oberfranken.

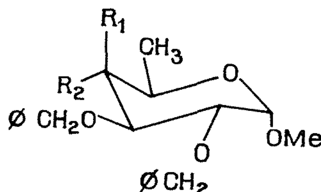
W. T. :
*Institut für Organische Chemie,*
*Fachgebiet Chemie der Technischen Gewerbe,*
*Technische Hochschule,*
61 *Darmstadt,*
*République fédérale allemande;*

A. L. :
*Équipe de Recherches C. N. R. S. n° 14,*
*Laboratoire de Synthèses et Électrochimie organiques,*
B. P. n° 858,
49000 *Angers.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de formylation d'hydroxyles secondaires encombrés.* Note (*) de MM. **Stanislas Czernecki** et **Constantin Georgoulis**, présentée par M. Henri Normant.

Action du mélange trisdiméthylaminophosphine-tétrachlorure de carbone sur une série d'alcools secondaires dans le diméthylformamide. Obtention avec de bons rendements des esters formiques correspondants, très vraisemblablement par l'intermédiaire de l'ion N, N, diméthylchloroiminium formé à partir du solvant.

Nos études sur les glucides nous ont amenés à essayer la méthode d'halogénation mettant en œuvre le mélange $CCl_4$, TDAP ([1]) sur des composés possédant des hydroxyles secondaires. Nous avons utilisé en particulier les substrats (I), (II) et (III).

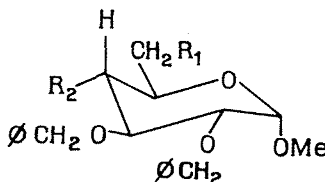



(I) $R_1 = OH$, $R_2 = H$
(II) $R_1 = H$, $R_2 = OH$
(I *a*) $R_1 = HCO$, $R_2 = H$



(II *a*) $R_1 = H$, $R_2 = HCO$



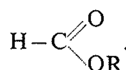



(III) $R_2 = R_1 = OH$
(III *a*) $R_2 = HCO$, $R_1 = Cl$



Le mode opératoire adopté est le suivant : à une solution de 1 mmole de composé (I) ou (II) et 3 mmoles de $CCl_4$ dans 2 $cm^3$ de DMF, on ajoute lentement ($\simeq$ 1 h) 1 mmole de TDAP dissoute dans 0,5 $cm^3$ de DMF en maintenant le mélange sous atmosphère inerte (Ar) et à une température de $-50°C$. Le mélange devient brun-rouge à la fin de l'introduction; on l'abandonne ensuite à la température ordinaire, et la disparition du produit initial est suivie par CCM sur gel de silice. Quand la réaction est terminée, on traite par un excès d'eau et extrait à l'éther. On isole enfin (I *a*) ou (II *a*) avec un excellent rendement (90 %). Les caractéristiques de ces produits indiquent qu'il s'agit des esters formiques correspondant aux alcools.

L'analyse centésimale correspond à la formule brute, le spectre infrarouge ne présente plus de bande OH mais, par contre, il a une bande intense à 1 725 $cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$), les spectres de RMN du proton sont en accord avec les structures supposées; ils présentent en particulier un singulet à $8{,}10 . 10^{-6}$ (intégration : 1 H) attribuable au proton du groupement




. Ces mesures ont été faites sur des échantillons purifiés par CCM préparative sauf pour ($I_a$) qui est cristallisé (F = 85-86°C, éther de pétrole).

On peut essayer d'expliquer la formylation de l'hydroxyle par la suite des réactions ci-dessous.



$$\text{(I)} \qquad P(NMe_2)_3 + CCl_4 \rightarrow {}^{-}CCl_3,\ Cl-P^{+}(NMe_2)_3,$$



$$\text{(II)} \qquad {}^{-}CCl_3,\ Cl-P^{+}(NMe_2)_3 + ROH \rightarrow HCCl_3 + RO^{-},\ Cl-P^{+}(NMe_2)_3.$$

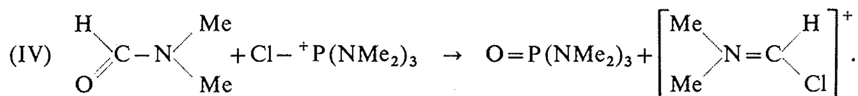
Dans le cas des alcools primaires, la réaction se poursuit selon l'équation (III) pour donner le sel d'alkoxyphosphonium [3].



$$\text{(III)} \qquad RO^{-},\ Cl-P^{+}(NMe_2)_3 \rightarrow Cl^{-},\ RO-P^{+}(NMe_2)_3.$$

Dans le cas d'alcools secondaires, et *a fortiori* tertiaires, le remplacement de l'atome de chlore par l'alcoolate est très ralenti [4], ce qui explique que la réaction d'halogénation se fait uniquement sur la fonction alcool primaire du méthyl-α-D glucopyrannoside [5].

Les alcools que nous avons utilisés étant très encombrés, nous pouvons envisager l'évolution suivante (IV) dans laquelle l'attaque de l'ion phosphonium se fait par le DMF qui sert de solvant. Une réaction analogue a déjà été observée avec $OPCl_2OR$ [6] et $OPCl_3$ [7],



$$\text{(IV)} \qquad (H)(O{=})C-N(Me)_2 + Cl-{}^{+}P(NMe_2)_3 \rightarrow O{=}P(NMe_2)_3 + \left[(Me)_2N{=}C(H)(Cl)\right]^{+}.$$

Cette réaction donne du HMPT et l'ion N, N, diméthylchloroiminium qui réagit sur l'ion alcoolate. On obtient alors $R-O-CH{=}\overset{+}{N}(Me)_2,\ Cl^{-}$ qui est hydrolysé lors du traitement en ester formique et chlorure de diméthylammonium.

Cet ion se forme également par action, sur le DMF, du chlorure de thionyle [8], du phosgène [8] et de l'oxychlorure de phosphore [7] et a été utilisé comme réactif de formylation [10].

Pour étayer ce mécanisme, nous avons mis en évidence la formation de HMPT dans le milieu, avant hydrolyse, par CPV (colonne DEGS 6 %, 1 m) et par RMN du proton 60 MHz. A une solution de TDAP dans $DCCl_3$, on ajoute la quantité calculée de $CCl_4$ en refroidissant; le doublet situé à $2{,}47.10^{-6}$/TMS (J = 9 Hz) correspondant aux hydrogènes de la TDAP disparaît et est remplacé par un doublet centré à $3{,}0.10^{-6}$/TMS (J = 13,5 Hz) attribuable aux hydrogènes de l'ion chlorophosphonium par analogie à ce qui a été donné pour ce signal dans les alcoyloxyphosphonium [3]. Si on ajoute du DMF, il apparaît progressivement un doublet centré à $2{,}63.10^{-6}$/TMS (J = 9 Hz) correspondant aux hydrogènes du HMPT (δ = 2,65), (J = 9 Hz). Il augmente progressivement aux dépens de celui situé à $3{,}0.10^{-6}$, ce qui montre que la réaction (IV) est possible à la température ordinaire. Ce doublet du HMPT apparaît également si on fait le spectre du mélange réactionnel avant hydrolyse.

Cette réaction de formylation peut être très utile car les esters formiques sont des moyens de blocage intéressants (plus faciles à hydrolyser que les esters acétiques et plus stables que les trifluoroacétates).

De plus, l'évolution différente (halogénation ou formylation) selon que l'hydroxyle est primaire ou secondaire augmente ses possibilités d'utilisation comme le montre l'exemple suivant. Nous avons traité le méthyl-2.3 di O-benzyl α D-glucopyrannoside (III) qui possède un hydroxyle primaire et un secondaire avec deux équivalents de TDAP en pré-

sence d'un excès de $CCl_4$ dans le DMF. Après traitement, comme pour (I) et (II), on isole avec un rendement de 80 % une huile dont l'analyse, les spectres infrarouge et RMN montrent qu'il s'agit du méthyl 6-deoxy 6-chloro 5-O-formyl-2.3 di O-benzyl α-D glucopyrannoside (III *a*).

Ainsi, en utilisant un excès de réactif, les hydroxyles secondaires éventuellement présents dans la molécule sont directement protégés pendant l'halogénation de la fonction primaire, ce qui facilite la suite des transformations.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) TDAP = trisdiméthylaminophosphine.

(2) I. M. Downie, S. B. Lee et M. F. S. Matough, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1350.
(3) B. Castro et C. Selve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4368.
(4) B. Castro, G. Lavielle et J. Villieras, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2770.
(5) B. Castro, Y. Chapleur, B. Gross et C. Selve, *Tet. Lett.*, n° 49, 1972, p. 5001.
(6) F. Cramer et M. Winter, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 989.
(7) H. Bredereck, R. Gompfer, K. Klemm et H. Rempfer, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 837.
(8) H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid et H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1653.
(9) Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1959, p. 4049.
(10) Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1961, p. 1723.

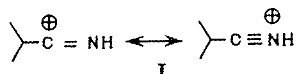
*Laboratoire de Cinétique*
*et Mécanismes de réactions Organiques,*
*C. N. R. S., E. R.* 84, *associée*
*à l'Université Pierre et Marie Curie,*
4, *Place Jussieu, T.* 54-55,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation de cyclobutyl cétones en milieu acide fort; synthèse de cyclopentanones substituées.* Note (*) de MM. **Marc Larchevêque, Patrick Mulot** et Mlle **Thérèse Cuvigny**, présentée par M. Henri Normant.

Les cyclobutyl cétones sont aisément préparées par addition d'organométalliques sur les nitriles cyclobutaniques. Elles s'isomérisent en présence d'acides forts et conduisent après réarrangement et migration de radicaux à des cyclopentanones substituées.

La chimie des cyclopentanones a connu ces dernières années un développement rapide (1). Une des voies d'accès à ces composés peut être un agrandissement de cycle obtenu par réaction de Wagner-Meerwein à partir d'un dérivé convenable, puisqu'on sait qu'un cycle à cinq atomes de carbone est thermodynamiquement plus stable qu'un cycle à quatre atomes de carbone (2). Cependant, une telle réaction ne présente un intérêt synthétique que dans la mesure où les composés cyclobutaniques de départ sont facilement accessibles.

Ayant récemment mis au point une méthode d'obtention rapide de nitriles cyclobutaniques (3), nous avons tenté de les utiliser comme intermédiaires de synthèse de cyclopentanones. La réaction la plus simple consiste à traiter en milieu acide fort les nitriles eux-mêmes. Cependant, même à chaud, l'action des acides sulfurique et polyphosphorique sur ces derniers ne donne aucun résultat. Il est vraisemblable que la résonance du cation I obtenu le rend trop peu réactif pour obtenir l'ouverture du cycle.




Nous avons alors envisagé le cas des cétones cyclobutaniques. Il existe en effet quelques exemples d'isomérisation de cétones cycliques en milieu acide (4), mais nous n'avons relevé qu'un seul cas d'agrandissement d'une cyclopentyl cétone en cyclohexanone en présence de chlorure d'aluminium avec un rendement médiocre (43 %) (5). Par contre les cyclopropyl cétones conduisent soit à des ions oxonium en milieu acide fort (6), soit à des indanones en présence de chlorure d'aluminium (7).

TABLEAU I

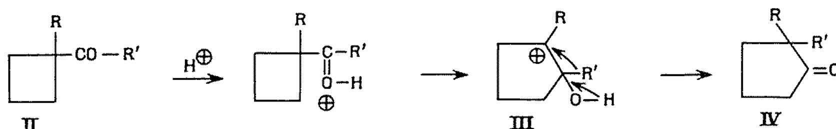
*Addition de* R'M *sur les nitriles* $(CH_2)_3C(R)CN$

| R | R' | M | Rdt % |
|---|---|---|---|
| H | $C_2H_5$ | MgX | 69 |
| H | $C_6H_5$ | Li | 60 |
| $CH_3$ | $CH_3$ | Li | 90 |
| $(CH_3)_2CH-CH_2$ | $CH_3$ | Li | 91 |
| $(CH_3)_2CH-CH_2$ | $n$-$C_4H_9$ | Li | 76 |
| $C_2H_5$ | $C_6H_5$ | Li | 72 |

Il était donc intéressant d'étudier le comportement des cétones cyclobutaniques en milieu acide et nous avons synthétisé diverses cétones par addition d'organométalliques sur les nitriles cyclobutaniques.

Les rendements sont bons (tableau I) surtout lorsqu'on utilise les organolithiens. Ceux-ci ne conviennent cependant pas lorsque le nitrile comporte un hydrogène acide en α de la fonction.

Lorsqu'on traite une cétone II par l'acide sulfurique concentré à température ordinaire, on obtient très rapidement (1/4 h) l'isomérisation en cyclopentanone IV. Le produit obtenu est unique et, dans la plupart des cas, la réaction est pratiquement quantitative. Il y a vraisemblablement passage par un carbocation intermédiaire III suivi d'une migration du radical R'. Nos résultats sont consignés dans le tableau II.




La nature des produits IV a été vérifiée par RMN du $^{13}C$ ainsi que par la synthèse de composés authentiques.

Mode opératoire. — Additionner doucement à 0° 1 g de cétone dilué dans 3 $cm^3$ de pentane à 4 $cm^3$ d'acide sulfurique concentré. Agiter 1/4 h. Hydrolyser avec précaution. Extraire. Distiller. Le produit obtenu est pur en CPV (infrarouge : $\nu_{(C=O)} = 1\,740\ cm^{-1}$).

Tableau II

*Isomérisation des cétones cyclobutaniques*

| R | R' | Rdt % (*) |
|---|---|---|
| $C_2H_5$ ........... | $C_4H_9$ | 91 |
| $(CH_3)_2CH$ ....... | $CH_3$ | 85 |
| $(CH_3)_2CH$ ....... | $C_4H_9$ | 90 |
| $C_2H_5$ ........... | $C_6H_5$ | 85 |
| $(CH_3)_2C$ ......... | $C_6H_5$ | 60 |

(*) Rendements en produit distillé.
Expériences effectuées sur 1 g de cétone (II).

Les résultats obtenus ne semblent pas dépendre de la nature du radical R' et de la présence ou de l'absence d'hydrogènes en α' du carbonyle. En particulier la migration est aussi rapide que R' soit un radical alkyle ou un radical aryle. Tout au plus peut-on noter dans le cas où R = isopropyle et R' = phényl une légère baisse de rendement due à une quantité plus importante de résidus indistillables. Il est possible que dans ce cas l'encombrement du radical isopropyl gêne quelque peu la migration du phényle.

Par contre, la réaction d'isomérisation n'est plus possible lorsque R = H. Les divers essais tentés avec des acides forts tels que l'acide sulfurique concentré ou l'acide polyphosphorique ont été négatifs. Il en est de même lorsqu'on utilise un acide de Lewis tel

que le chlorure mercurique. On récupère, en opérant à froid, la cétone de départ. Nous avons observé à chaud des traces d'isomérisation (environ 5 %) mais les produits de polycondensation sont alors majoritaires. Il ne semble pas que le carbocation obtenu par migration d'un côté du cycle se forme.

Nous étudions actuellement la possibilité de remplacer lors de ces isomérisations le radical R par un groupe fonctionnel.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(1) R. A. Ellison, *Synthesis*, 1973, p. 397; B. M. Trost et S. Kurozumi, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1929.

(2) C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz et S. G. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 679.

(3) M. Larchevêque, P. Mulot et Th. Cuvigny, *J. Organometal. Chem.*, 57, 1973, p. C 33.

(4) E. D. Venus-Danilova, *Zh. Obsch. Khim.*, 6, 1936, p. 1757.

(5) G. Cauquil et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1720.

(6) C. U. Pittman et S. P. McManus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5915.

(7) G. Combaut et L. Giral, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3715.

*Laboratoire de Synthèse organique,*
*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,*
*Université Pierre et Marie Curie*, Tour 44-45,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

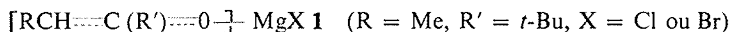
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie d'attaque de dérivés magnésiens de cétones aliphatiques sur des cétones cycliques. Variation des proportions de β-cétols isomères en fonction du temps. Généralité du phénomène et types d'évolutions.* Note (*) de M. **Yahia Koudsi** et Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Henri Normant.

Des évolutions sont observées dans la plupart des cas lors de l'addition de


[RCH=C (R')=O]⁻ MgX (R = H, Me, Et, *i*-Pr; R' = *i*-Bu, *t*-Bu, néo P)

sur la *t*-Bu-4 cyclohexanone, la tri Me-3.3.5 cyclohexanone **3** et la menthone. Avec **3** pour R = Me, R' = *t*-Bu le calcul des quantités de cétols *trans* **4**, **5** et *cis* **6**, **7**, effectivement disparues ou apparues permet de dégager quatre types de transformations : A **5** → **4** [(**6** + **7**) n'existent pas]; B **5** → (**6** + **7**) (**4** est constant); C **5** → **4** et (**6** + **7**); D **5** et **4** → (**6** + **7**).

Dans une Note précédente ([1]) nous avons rapporté les évolutions au cours du temps, entre 1 mn et 72 h, observées dans la condensation d'un nucléophile


[RCH=C (R')=O]⁻ MgX **1** (R = Me, R' = *t*-Bu, X = Cl ou Br)

sur la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone **3**. La réaction fournit deux cétols *trans* **4** et **5** ($OH_{ax}$) et deux cétols *cis* **6** et **7** ($OH_{eq}$) différenciés deux à deux par la chiralité du $C_\alpha$ dans la chaîne latérale (S dans **4** et **6**, R dans **5** et **7**). Suivant les conditions opératoires on observe une attaque initiale équatoriale stéréospécifique ou prépondérante suivie d'une transformation **5** → **4** ou *trans* → *cis* ou de ces deux phénomènes simultanés.

Nous avons détecté des évolutions du même genre avec de nombreux autres couples « cyclanone + nucléophile **1** » (tableau I).

TABLEAU I

*Évolution des rapports de cétols isomères au cours du temps pour divers couples « cyclanone + [RCH=C (R')=O]⁻ MgX »* ([2])

| Substituants dans 1 | | Cyclanone : *t*-Bu-4 cyclohexanone 8 | | | 3 | | | (−) menthone 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R | R' | E. P. | $Et_2O$ | THF | E. P. | $Et_2O$ | THF | $Et_2O$ |
| H | *i*-Bu | β | γ | δ | β | γ | δ | δ |
| H | néo P | δ | γ | δ | γ | γ | δ | δ |
| H | *t*-Bu | α | α | γ | γ | α β | α | γ |
| Me | *t*-Bu | α | α | γ | γ | γ | γ | δ |
| Et | *t*-Bu | δ | α β | δ | δ | α β | δ | δ |
| *i*-Pr | *i*-Bu | δ | γ | β | δ | γ | β | δ |

E. P., éther de pétrole; (α) pas d'évolution au cours du temps; (β) l'évolution se produit mais n'a pas été examinée quantitativement pour l'instant; (γ) : l'évolution a lieu et a été étudiée en détail; (δ) les expériences n'ont pas été effectuées.

Avec **8**, quel que soit R et lorsque R = H avec les deux autres cyclanones il y a seulement une conversion cétol $OH_{ax}$ → cétol $OH_{eq}$. D'une manière générale les transformations au cours du temps se produisent d'autant plus facilement que la cyclanone et le radical R sont plus ramifiés et que le solvant est plus basique.

Étant donné la généralité et la reproductibilité de ces phénomènes il est indispensable d'en dégager la signification. Pour y parvenir on ne peut se contenter d'examiner les rapports relatifs des cétols, puisque toutes leurs quantités peuvent varier simultanément ([1]). Il est indispensable de considérer les pourcentages de chaque cétol effectivement apparus, ou disparus et de s'assurer que la somme totale demeure pratiquement constante. Des calculs de ce type sont effectués sur le tableau II pour le couple « 3+[MeCH⋯C (*t*-Bu)⋯0]$^{-}$ Mgx » qui fournit un des exemples les plus complets et significatifs.

TABLEAU II

*Quantités effectives de β-cétols disparues ou apparues entre* 1 mn *et* 72 h (α)

| Essai n° | X = | Rapport 1/3 | θ (°C) | Age de **1** | Solvant | Cétol **5** disparu | Cétol **4** apparu (+) ou disparu (−) | Cétol **6** apparu | Cétol **7** apparu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | Br | 2 | 22 | 1 h 30 | $Et_2O$ | −32 | +30 | – | – |
| 2... | Br | 2 | 22 | » | $Et_2O$ | −20 | +18 | – | – |
| 3... | Cl | 2 | 30 | 40 mn ± 5 | $Et_2O$ | −55 | +55 | – | – |
| 4... | Cl | 2 | 22 | » | $Et_2O$ | −40 | +18 | +17 | + 5 |
| 5 *a*.. | Cl | 2 | −20 | » | $Et_2O$ | −15 | +15 | – | – |
| 5 *b*.. | Cl | 2 | −20 puis 22 (β) | » | $Et_2O$ | −39 | – | +30 | +10 |
| 6... | Cl | 2 | 22 | 20 m | $Et_2O$ | −49 | +28 | +17 | + 5 |
| 7... | Cl | 2 | 22 | 1 h | $Et_2O$ | −34 | + 4 | +24 | + 7 |
| 8... | Cl | 2 | 22 | 1 h 15 | $Et_2O$ | −21 | −12 | +24 | + 8 |
| 9... | Cl | 2 | 22 | 1 h 45 | $Et_2O$ | −27 | – | +21 | + 7 |
| 10... | Cl | 2 | 22 | 2 h 15 | $Et_2O$ | −36 | +19 | +13 | + 4 |
| 11... | Cl | 2 | 22 | 3 h ou > | $Et_2O$ | −55 | +55 | – | – |
| 12... | Cl | [0,22] | 22 | 1 h 25±5 | $Et_2O$ | −28 | +13 | +12 | + 3 |
| 13... | Cl | 1 | 22 | » | $Et_2O$ | −28 | – | +23 | + 7 |
| 14... | Cl | [2 ou 4] | 22 | » | $Et_2O$ | −28 | − 7 | +26 | + 8 |
| 15... | Cl | 2 (γ) | 22 | » | $Et_2O$ | −45 | +25 | +15 | + 5 |
| 16... | Cl | 2 | 22 | 1 h 30 | DMM | −28 | −25 | +40 | +13 |
| 17... | Cl | 2 | 22 | » | THF | −25 | −57 | +75 | + 8 |

(α) Valeurs déterminées d'après les rapports indiqués dans les tableaux I à V, communication précédente ([1]).

(β) Synthèse de **1** et addition nucléophile réalisés à − 20° puis mélange réchauffé à 22°C.

(γ) Introduction inverse de l'agent énolisant dans Et—CO—*t*-Bu pour la préparation de **1**.

L'examen de ce tableau appelle divers commentaires

1° La balance entre les quantités de cétols apparues et disparues est remarquable puisque les valeurs indiquées proviennent de dosages indépendants.

2° Le cétol **5** disparaît toujours mais dans des proportions très différentes suivant les essais. La quantité de **4** augmente, diminue ou reste constante. Les cétols **6** et **7** sont absents dans certains cas dans d'autres ils apparaissent au bout d'un temps variable et augmentent plus ou moins vite. Le rapport **6**/**7** demeure constant 78/22 ∓ 3 pour tous les essais sauf pour le **17** (solvant THF).

3° Les proportions de cétols *trans* et *cis* qui ont même configuration du $C_\alpha$ varient de façon tout à fait indépendante. On peut donc éliminer une éventualité de transformation directe **4** → **6** et **5** → **7**.

4° Quatre types d'évolutions se dégagent :

A. **5** → **4** (**6**+**7** *n'existent pas*) : *Essais* 1, 2, 3 *et* 11. – Cette transformation a lieu quand X = Br dans **1** et pour X = Cl avec un nucléophile jeune à 30°C ou suffisamment vieilli. Les quatre essais ne se distinguent que par la vitesse d'évolution.

B. **5** → (**6**+**7**) (**4** *existe mais reste constant*) : *Essais* 5 *b*, 9 *et* 13 réalisés dans des conditions assez différentes (âge de **1**, rapport **1**/**3**, température). L'invariance des pourcentages de **4** provient sans doute de phénomènes de compensation.

C. **5** → *simultanément* **4** *et* (**6**+**7**) : *Essais* 4, 6, 7, 10, 15 (*ne différant que par l'âge du nucléophile*) *et* 12.

D. **5** *et* **4** → (**6**+**7**) *Essais* 8, 14, 16 *et* 17.

Les expériences 9, 12 à 14, 16, 17 illustrent bien les trois derniers types de transformations. La quantité de cétol **5** disparue est la même (26 ± 2) mais 9 et 13 évoluent selon B, 12 selon C, 14, 16 et 17 selon D. Une différence dans l'âge du nucléophile, toutes choses égales par ailleurs, suffit à modifier complètement le déroulement des processus (comparaison des essais 4, 6 à 11, 14).

L'élévation de la température ainsi qu'un excès de composé carbonylé dans le milieu (introduction inverse pour la synthèse de **1** : agent énolisant dans Et–CO–*t*-Bu; rapport **1**/**3** $\leqq$ 1 à l'étape d'addition) accroissent l'attaque équatoriale initiale et diminuent la transformation *trans* → *cis*.

Les évolutions observées sont du même type que les précédentes avec les autres couples « cyclanone + nucléophile **1** » du tableau I lorsque le $C_\alpha$ dans les cétols est chiral. Il y a seulement des différences dans les vitesses de transformation.

Nous proposons dans la communication qui suit une interprétation pour l'ensemble de ces phénomènes.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(1) Y. Koudsi et Y. Maroni-Barnaud, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 153.

(2) Les résultats détaillés de ces condensations sont en cours de publication.

*E. R.* 13 *du C. N. R. S.*
*associée à l'Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'oxydation du palladium par spectroscopie de réflexion diffuse.* Note (*) de M^{lle} **Monique Tardy** et M. **François Bozon-Verduraz**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'oxydation du palladium, pulvérulent ou en feuille, par l'oxygène, est étudiée à l'aide de la spectroscopie électronique par réflexion diffuse dans l'intervalle 20-900°C. Seul le monoxyde PdO est mis en évidence; son spectre se compose de trois bandes d'absorption situées vers 435, 335 et 260 nm, qui peuvent être attribuées à des transitions *d-d*. Par ailleurs, les expériences soulignent l'importance des phénomènes d'interférences dans le cas d'échantillons pulvérulents contenant une phase métallique.

Dans le cadre d'une étude consacrée à l'interaction de l'oxygène et de l'éthylène en présence de catalyseurs au palladium ([1]), nous avons été conduits à nous intéresser au système oxygène-palladium. Les travaux relatifs à ce système sont peu nombreux et font appel principalement à la diffraction des rayons X ([2]). Cette technique est difficilement exploitable dans le cas de catalyseurs au palladium dans lesquels la teneur en métal ne dépasse pas 10 %; par ailleurs, elle ne se prête guère à l'étude d'interactions gaz-solide. Aussi avons-nous essayé de caractériser l'état chimique du palladium à l'aide de la spectroscopie électronique par réflexion diffuse, technique qui nous a déjà permis de préciser l'environnement du palladium sur des catalyseurs au chlorure de palladium ([3]). Nous nous proposons d'examiner au cours de cette étude préliminaire l'oxydation du palladium pur par l'oxygène; l'oxydation du palladium présent dans divers catalyseurs fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

Conditions expérimentales. — Le palladium pur est utilisé soit sous forme de poudre tamisée à 100 μ, soit à l'état de feuille de 0,25 mm d'épaisseur. Les échantillons sont placés dans une cellule en quartz permettant d'effectuer des traitements thermiques sous pression réduite ($10^{-6}$ Torr) ou sous atmosphère contrôlée. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » DK 2 A, équipé d'une sphère intégratrice revêtue de sulfate de baryum, la plage de longueurs d'ondes balayée s'étendant de 200 à 2 500 nm. Le matériau utilisé en référence est le sulfate de baryum.

Oxydation du palladium pulvérulent. — La poudre de palladium est chauffée sous oxygène sec (160 Torr) pendant 1 h à des températures croissantes. Le spectre initial ne comporte aucune bande et ne révèle qu'une diminution monotone de l'absorbance avec la longueur d'onde. Jusqu'à 300°C, aucune modification n'est observée. Par contre, aux températures supérieures, les spectres présentent les caractéristiques suivantes (*fig.* 1) :

— à 400°C, apparaissent deux bandes d'absorption situées vers 510 nm (A) et 400 nm (B);

— entre 400 et 600°C, (A) et (B) croissent en intensité et se déplacent vers 530 et 430 nm. Par ailleurs, à 600°C, on note l'apparition d'une troisième bande vers 260 nm (C).

A l'issue de ces divers traitements, l'échantillon a été porté à 700°C sous $O_2$ pendant 15 h (*fig.* 1, courbe 5). On constate que la bande (A) s'est élargie et déplacée aux environs de 1 000 nm; les bandes (B) et (C) ne changent pas de position, tandis que l'on note l'apparition d'une quatrième bande (D), de faible intensité, vers 335 nm (bande non représentée sur la figure). Après refroidissement et mise en contact avec l'atmosphère, le spectre de l'échantillon n'est pas modifié. En outre, l'analyse radiocristallographique met en évidence la présence d'oxyde de palladium PdO et de palladium métal.

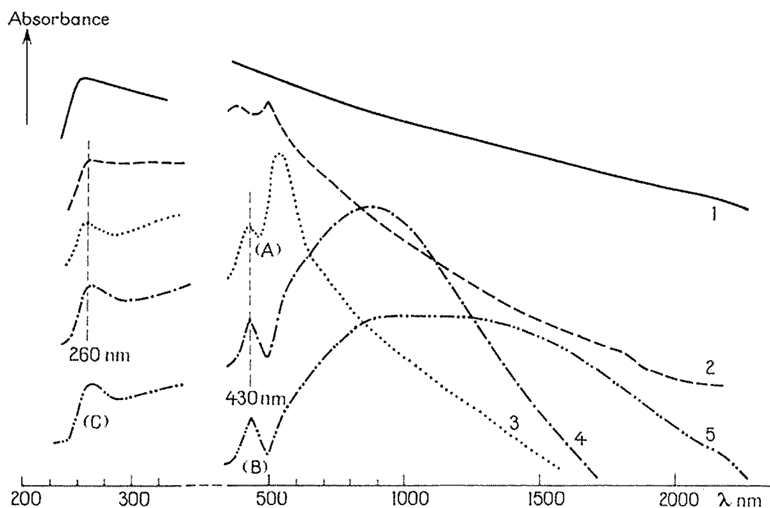



Fig. 1. — Spectres de réflexion diffuse du palladium pulvérulent oxydé sous 160 Torr d'oxygène pendant 1 h : à 450°C, courbe 2; à 600°C, courbe 3; à 700°C, courbe 4; oxydé sous 160 Torr d'oxygène pendant 15 h : à 700°C, courbe 5. Palladium pulvérulent non oxydé : courbe 1.

Une nouvelle série d'expériences a été alors effectuée avec une durée de traitement oxydant de 15 h. Dès 220°C, on constate l'apparition d'une bande située vers 500 nm (A). Entre 220 et 500°C, cette bande se déplace progressivement vers 800 nm tout en gagnant en intensité. Les bandes (B) et (C) sont décelables dès 300°C (410 et 260 nm). Entre 300 et 500°C, (B) se déplace jusqu'à 440 nm, tandis que la position de (C) ne varie pas. Un chauffage ultérieur à 850°C entraîne un déplacement de la bande (A) vers les faibles longueurs d'ondes tandis que les bandes (B) et (C) ne changent pas de position. Dans ce cas, l'analyse radiocristallographique ne décèle que du palladium métallique.

L'ensemble des résultats précédents montre que le déplacement des bandes (A) et (B) avec la température du traitement oxydant, ne doit pas être attribué uniquement à la formation successive de couches d'oxydes de compositions différentes. L'importance du déplacement observé pour la bande (A) suggère également l'intervention d'un phénomène d'interférence analogue à celui observé sur des surfaces métalliques recouvertes d'une couche d'oxyde. En effet, la bande (A) se déplace vers les fortes longueurs d'onde pour les températures $\leqq$ 700°C et en sens inverse au-dessus de 800°C, domaine de tempé-

rature dans lequel l'oxyde PdO se décompose ([4]). On note également que cette bande s'élargit et décroît en intensité quand la température s'élève; ce résultat peut s'expliquer par le frittage de la poudre, celui-ci entraînant un affaiblissement de la composante spéculaire recueillie par la sphère intégratrice.

L'origine interférentielle de la bande (A) peut d'ailleurs être vérifiée en examinant l'oxydation d'une feuille de palladium, à l'aide d'un montage en « réflexion globale » qui enregistre la totalité de la lumière réfléchie (spéculaire + diffuse), le dispositif précédent « réflexion diffuse » éliminant une partie de la lumière subissant la réflexion spéculaire.

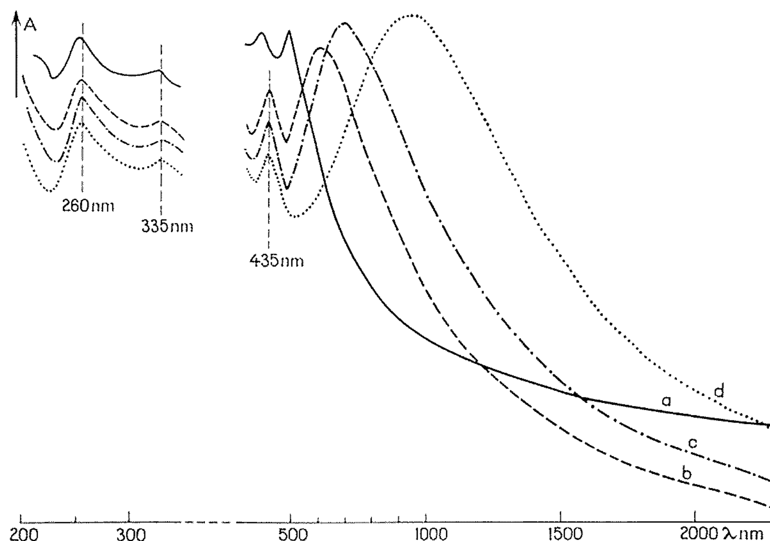



Fig. 2. — Spectres de réflexion « globale » du palladium en feuille, après chauffage sous oxygène pendant 1 h. (*a*) à 400°C, (*b*) à 500°C, (*c*) à 600°C, (*d*) à 700°C.

Oxydation du palladium en feuille. — Avant oxydation, les échantillons sont polis mécaniquement sur papier abrasif sous courant d'eau, puis sur de la pâte diamant 6 et 3 μ. Les spectres sont enregistrés après chauffage sous oxygène sec, pendant 1 h, à des températures croissantes. La figure 2 représente les variations de l'absorbance globale, le matériau utilisé en référence étant une feuille d'aluminium polie.

On observe d'abord que la bande (A) est plus étroite et que ses déplacements en fonction de la température sont analogues au cas précédent. Ces résultats montrent que cette bande doit bien être attribuée à un phénomène d'interférence. Par ailleurs, la bande (B) atteint 435 nm dès 500°C et sa position ne varie plus aux températures supérieures; les bandes (C) et (D) (260 et 335 nm) apparaissent à 400°C et ne subissent pas de déplacement.

La présente étude souligne donc l'importance, déjà évoquée par Hecht ([5]) et Martin ([6]) notamment, des phénomènes de réflexion spéculaire sur les échantillons pulvérulents et la nécessité de tenir compte des bandes d'interférence qui peuvent en découler.

La confrontation des données de la spectroscopie ultraviolette-visible d'une part, de l'analyse radiocristallographique d'autre part, permet d'attribuer à l'oxyde de palladium PdO les bandes d'absorption situées à 435 nm (B), 335 nm (D) et 260 nm (C). La comparaison de ces résultats avec les valeurs obtenues pour l'ion $[PdCl_4]^{2-}$ à l'état solide [7], qui présente lui aussi la symétrie $D_{4h}$, suggère d'attribuer ces bandes aux transitions $d-d$ : ${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1E_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$. On note, par ailleurs, que pour des échantillons oxydés dans des conditions relativement douces (1 h à 400°C ou 15 h à 300°C) la bande (B) est observée vers 400 à 410 nm; il n'est pas possible actuellement de déterminer si ce résultat témoigne de la formation d'un oxyde superficiel différent de PdO, comme le suggèrent les travaux de Guiot [2], ou s'il provient d'une interaction entre les bandes (A) et (B) très proches l'une de l'autre à 400°C.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(1) A. Omar, G. Djega-Mariadassou, F. Bozon-Verduraz et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) J. M. Guiot, *J. Appl. Phys.*, 39, (7), 1968, p. 3509.

(3) F. Bozon-Verduraz, A. Omar, J. Escard et B. Pontvianne, 2e *Colloque franco-soviétique sur la Catalyse*, Kiev, 1974.

(4) W. E. Bell, R. E. Inyard et M. Tagami, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3735.

(5) H. G. Hecht, *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*, publié sous l'égide de W. W. Wendlandt, Plenum Press, 1968.

(6) D. Martin, *Rev. Chim. Min.*, 4, 1967, p. 517.

(7) H. B. Gray et C. J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 260.

M. T. et F. B.-V. :

*Laboratoire de Cinétique chimique*
*de l'Université Paris VI,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Transfert interfacial de matière lors de l'extraction de traces d'uranium hexavalent et de plutonium quadrivalent par le phosphate de tributyle.* Note (*) de MM. **Pierre Moszkowicz** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les réactions interfaciales d'extraction de l'uranium hexavalent et du plutonium tétravalent par le phosphate de tributyle (TBP) sont du premier ordre par rapport à l'espèce neutre du métal en phase aqueuse et du deuxième ordre par rapport à l'extractant. L'étape limitante est la complexation à l'interface par deux molécules de TBP. L'influence de la température a été examinée.

Nous avons étudié les cinétiques d'extraction de l'uranium hexavalent et du plutonium quadrivalent en milieu nitrique, par le phosphate de tributyle (TBP). L'uranium et le plutonium sont à l'état de traces (concentration de l'ordre de $10^{-6}$ M).

Nous avons utilisé la méthode dite de la « goutte unique » [1] (qui permet de réaliser un transfert de matière à travers la surface sensiblement constante d'une goutte, assimilée à une sphère rigide) et étudié la vitesse initiale de transfert du soluté, dans le cas de son extraction de la phase aqueuse vers la phase organique, alors dispersée sous forme de gouttes individuelles.

Nous avons montré que l'étape limitante du processus de transfert est la réaction chimique interfaciale, et mesuré l'ordre de cette réaction par rapport aux divers constituants du système.

Soit N le flux de matière à travers l'interface :

$$N = (1/A)\,d(VC)/dt = k\,[C_a]^n.[TBP]^m.[HNO_3]^p,$$

A, aire interfaciale; V, volume de la goutte; C, concentration moyenne de la goutte; $C_a$, concentration de la phase aqueuse (constante pendant la durée de la manipulation); [TBP], concentration en TBP de la phase organique; $[HNO_3]$, concentration totale en acide nitrique de la phase aqueuse; $n$, $m$, $p$, ordres de la réaction par rapport aux divers constituants.

1. Ordre de la réaction par rapport au métal. — Nous avons vérifié que l'ordre de la réaction d'extraction par le TBP et par rapport au métal en phase aqueuse, est égal à l'unité pour l'uranium comme pour le plutonium.

2. Ordre de la réaction par rapport au TBP. — En faisant varier de 1 à 30 % le titre en TBP de la phase organique, nous avons déterminé l'ordre de la réaction d'extraction par rapport à l'extractant. Pour l'uranium il est égal à 1,6 par rapport au TBP. Cette valeur diminue légèrement quand le titre en TBP augmente (*fig.* 1). Pour le plutonium la valeur trouvée est égale à 1,85. Une diminution semblable est observée (*fig.* 2).

3. Ordre de la réaction par rapport a l'acide nitrique. — *Cas de l'uranium.* — Nous avons pu déterminer l'ordre simple de la réaction d'extraction par rapport à l'acide nitrique. Dans le domaine de 0,005 à 6 M en acide nitrique, la pente de la tangente à la courbe traduisant la dépendance du logarithme de la vitesse initiale d'extraction par rapport au logarithme de la concentration de l'acide nitrique, passe de 1,7 à une valeur nulle quand la concentration de l'acide augmente (*fig.* 3).

*Cas du plutonium.* — Pour une étude semblable, la pente de la tangente à la courbe varie de 3,5 à une valeur presque nulle, quand la concentration de l'acide nitrique en phase aqueuse passe de $5.10^{-2}$ à 2 M (*fig.* 4).

4. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — *Cas du plutonium.* — L'ion $Pu^{4+}$ est complexé en phase aqueuse par les ions nitrate, et les espèces $Pu^{4+}$, $Pu(NO_3)^{3+}$, $Pu(NO_3)_2^{2+}$, $Pu(NO_3)_3^{+}$, $Pu(NO_3)_4$ coexistent en solution [2].

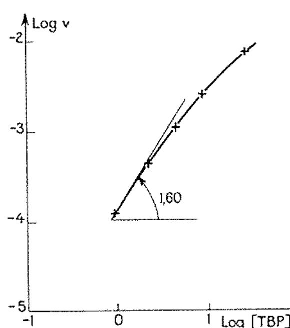



Fig. 1

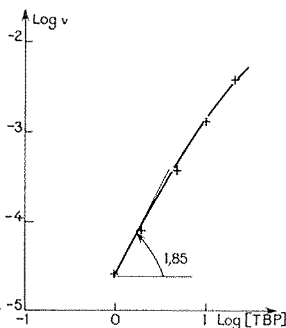



Fig. 2

Fig. 1. — Influence du titre du TBP (en %) sur la vitesse d'extraction du nitrate d'uranyle.
Fig. 2. — Influence du titre du TBP (en %) sur la vitesse d'extraction du nitrate de plutonium.

L'extraction du plutonium par le TBP est régie par la formation du complexe neutre $Pu(NO_3)_4$, 2 TBP [3]. Les résultats expérimentaux montrent que la réaction d'extraction est du premier ordre par rapport à l'espèce neutre $Pu(NO_3)_4$ dont la quantité en phase aqueuse est déterminée par la concentration en ions nitrate.

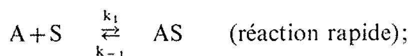
L'étape limitante du processus d'extraction est la complexation à l'interface, par le TBP, de l'espèce $Pu(NO_3)_4$ existant en équilibre thermodynamique avec les autres espèces en phase aqueuse.

Nous proposons alors le mécanisme suivant :

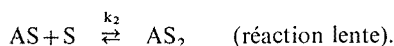


(1) $$Pu^{4+} + 4NO_3^- \rightleftarrows Pu(NO_3)_4 \text{ (équilibre thermodynamique);}$$

(2) Soit $A = Pu(NO_3)_4$ et $S = TBP$ :



$$A+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AS \quad \text{(réaction rapide);}$$



$$AS+S \overset{k_2}{\rightleftarrows} AS_2 \quad \text{(réaction lente).}$$

La concentration de l'espèce AS est stationnaire :

$$d(AS)/dt = k_1(A)(S) - k_{-1}(AS) - k_2(AS)(S) = 0.$$

On a donc

$$(AS) = \frac{k_1(A)(S)}{k_{-1} + k_2(S)},$$

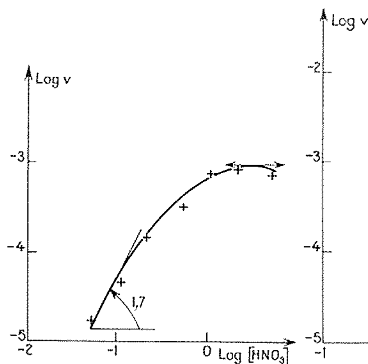
d'où l'expression de la vitesse réactionnelle :

$$N = k_2(AS)(S) = \frac{k_1 k_2 (A)(S)^2}{k_{-1} + k_2 (S)},$$

soit donc

$$N = \frac{k_1 k_2 [Pu(NO_3)_4][TBP]^2}{k_{-1} + k_2 [TBP]}.$$

La réaction est du deuxième ordre par rapport au TBP pour les faibles concentrations en TBP. Cet ordre diminue pour les plus grandes concentrations, ce que nous avons vérifié expérimentalement.



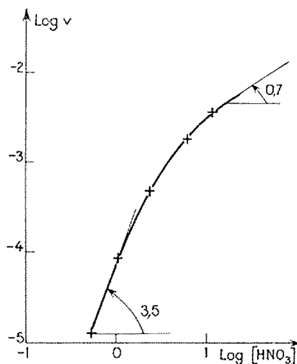




Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Influence de la concentration de l'acide nitrique sur la vitesse d'extraction du nitrate d'uranyle.
Fig. 4. — Influence de la concentration de l'acide nitrique sur la vitesse d'extraction du nitrate de plutonium

*Cas de l'uranium.* — L'interprétation est semblable à la précédente. L'étape limitante du processus de transfert de matière est la complexation à l'interface, par les deux molécules de TBP, de l'espèce neutre $UO_2(NO_3)_2$ qui existe en équilibre thermodynamique avec $UO_2^{++}$, $UO_2(NO_3)^+$ et des espèces anioniques.

On a alors comme expression de la vitesse d'extraction de l'uranium par le TBP :

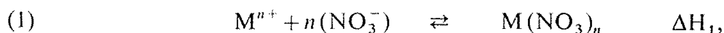
$$N = \frac{k_1 [UO_2(NO_3)_2][TBP]^2}{k_{-1} + k_2 [TBP]}.$$

5. Influence de la température. — L'application de la loi de Van't Hoff permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction en étudiant l'influence de la température sur sa vitesse :

$$d(\text{Log}\, k)/dt = E/RT^2,$$

$k$, constante de vitesse de la réaction; T, température absolue du milieu réactionnel; R, constante des gaz parfaits.

Considérons le schéma d'extraction proposé :


(1) $$M^{n+} + n(NO_3^-) \rightleftarrows M(NO_3)_n \qquad \Delta H_1,$$


(2) $$M(NO_3)_n + 2\,TBP \rightarrow M(NO_3)_n, 2\,TBP \qquad \Delta H_2;$$

$\Delta H_1$, chaleur de formation de l'espèce métallique neutre; $\Delta H_2$ ,énergie d'activation de la réaction de complexation par le TBP.

Quand la température varie, les deux phénomènes sont simultanément modifiés et l'application de la loi de Van't Hoff permet de calculer une énergie apparente d'activation $E = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Nous avons trouvé : EU (VI) = 10,3 kJ.mol$^{-1}$; EPu (IV) = 20,7 kJ.mol$^{-1}$.

L'influence défavorable de la température sur la formation des espèces métalliques neutres ($\Delta H_1 < 0$) explique les faibles valeurs trouvées pour ces énergies d'activation apparentes.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(1) W. KNOCH UCRL, *Trans.*, 1964, p. 1078.
(2) Ph. DREZE et G. DUYCKAERTS EUR, 1963, p. 436 f.
(3) T. V. HEALY et H. A. C. MACKAY, *Rec. Trav. Chem.*, 75, 1956, p. 730.

*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
*École Centrale des Arts et Manufactures,*
*Grande-Voie-des-Vignes,*
92290 *Châtenay-Malabry*
et
*Département de Génie radioactif,*
*C. E. N.,*
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Application du tracé des diagrammes d'impédance complexe à la détermination de la conductivité ionique de* $PbF_2\beta$. Note (*) de MM. **Jean-Maurice Réau, Jean Claverie, Guy Campet, Charles Déportes, Denis Ravaine, Jean-Louis Souquet** et **A. Hammou**, présentée par M. Henri Moureu.

La représentation graphique de l'impédance complexe d'un électrolyte solide mesurée en courant alternatif permet de déterminer avec précision la résistance ohmique d'un matériau. Cette méthode appliquée à $PbF_2\beta$ a permis d''obtenir une énergie d'activation $\Delta E = 0,45$ eV.

L'étude des propriétés électriques des fluorures se justifie par l'intérêt que présentent ces matériaux comme électrolytes solides. A. Sher, R. Solomon, K. Lee et M. W. Muller ont étudié les propriétés de transport de $LaF_3$ qui comporte une énergie d'activation relativement faible ($\Delta E \simeq 0,45$ eV en-dessous de 350 K) liée au déplacement des ions $F^-$ ([1]).

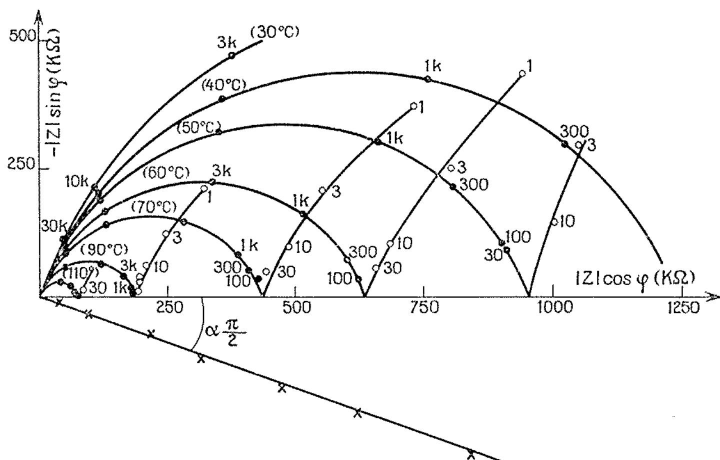



Fig. 1

L. E. Nagel et M. O'Keeffe ont montré que les phases $Ca_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ et $Sr_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ dont la structure dérive de celle de la fluorine étaient d'excellents conducteurs ioniques.

De leur côté M. Mahajan et B. D. Nageswara Rao, ont déduit du spectre RMN de $PbF_2\ \beta$ une énergie d'activation $\Delta E = 0,36 \pm 0,10$ eV ([3]). Cette valeur différait nettement de celle obtenue par J. Schooman, G. J. Dirksen et G. Blasse ($\Delta E \simeq 0,70$ eV à $T < 480$ K) pour ce même matériau par mesures diélectriques à 400 Hz et 1 kHz ([4]).

Nous nous proposons dans cette Note de déterminer la conductivité de $PbF_2\ \beta$ par la méthode de l'impédance complexe décrite par J. F. Bauerle ([5]). Cette méthode permet de séparer dans l'interprétation des mesures le rôle de l'électrolyte solide proprement dit de celui des électrodes et de déterminer avec précision la résistance ohmique d'un matériau.

Les échantillons se présentent sous forme de pastilles frittées préalablement traitées en atmosphère fluorante, des électrodes d'or ont été déposées par évaporation sous vide. Les mesures électriques sont effectuées en courant alternatif entre 5 Hz et 500 kHz à des températures comprises entre 30 et 200°C, température au-dessus de laquelle nous avons observé une légère perte en fluor de $PbF_2$ β.

Nous avons représenté dans le plan complexe l'impédance de l'ensemble électrolyte-électrodes. Chaque courbe de réponse du système étudié est constituée de deux arcs de cercles distincts que l'on peut attribuer respectivement à l'électrolyte et aux électrodes. La figure 1 donne un certain nombre d'isothermes significatives : les valeurs numériques portées à côté des points figuratifs représentent la fréquence de mesure exprimée en hertz ou en kilohertz (*k*).

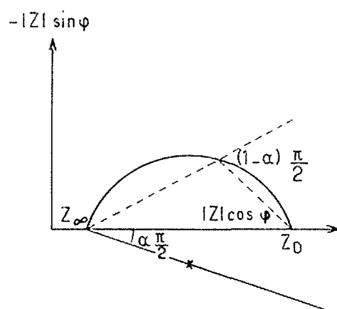



Fig. 2

A température donnée les points correspondant aux fréquences les plus élevées s'inscrivent sur un arc de cercle quelle que soit la fréquence. Lorsque la température varie, le centre de ces arcs se déplace sur une droite située en-dessous de l'axe réel et définissant un angle $\alpha(\pi/2)$ qui caractérise la dispersion électrique au sein du matériau [6].

Les arcs de cercle sont représentés analytiquement par une équation analogue à celle de Cole et Cole pour les constantes diélectriques [7] :

$$Z = Z_\infty + \frac{Z_0 - Z_\infty}{1+(j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \tag{1}$$

dans laquelle $Z_0$ et $Z_\infty$ sont les abscisses des points d'intersection de l'arc de cercle avec l'axe réel, $\tau_0$ un paramètre défini par la relation : $\tau_0 = 1/2\pi f_0$, où $f_0$ est la fréquence correspondant au sommet de l'arc (*fig.* 2).

Pour $PbF_2$ β les arcs de cercle passent au voisinage de l'origine (*fig.* 1); $Z_\infty$ est alors très petit devant $Z_0$. De plus l'équation (1) cesse d'être vérifiée pour les faibles fréquences : en effet lorsque ω tend vers zéro, Z ne tend pas vers $Z_0$ puisqu'une nouvelle courbe relative aux phénomènes d'électrodes se juxtapose à la première. La valeur prise pour $Z_0$ est donc l'intersection de l'arc avec l'axe réel, elle est obtenue par extrapolation pour $\varphi = 0$ : c'est la résistance ohmique du matériau.

La figure 3 donne la variation avec 1/T de la conductivité électrique déduite des valeurs de Z ainsi obtenues par extrapolation. Dans le domaine de température considéré, $\sigma_0$ est de la forme $A\,e^{-\Delta E/kT}$ avec une énergie d'activation $\Delta E = 0{,}45$ eV.

Ce résultat est en assez bon accord avec celui précédemment obtenu par RMN. En revanche les mesures diélectriques effectuées à fréquence constante ne permettraient d'accéder qu'à une valeur approchée de la résistance du matériau dans la mesure où intervient celle des électrodes.

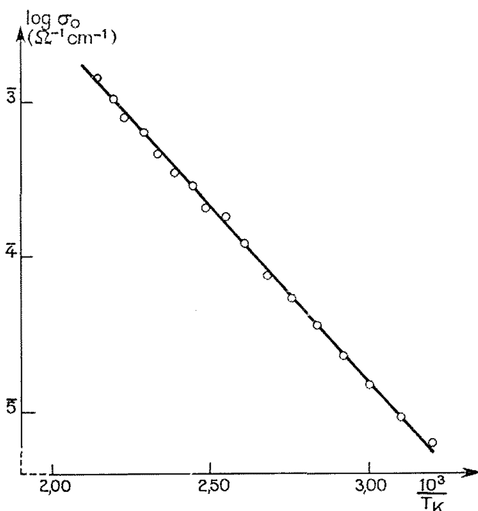



Fig. 3

Le tracé du diagramme d'impédance complexe s'avère une méthode de choix pour l'étude des propriétés électriques des électrolytes solides ([8]).

(*) Séance du 30 septembree 1974.

([1]) A. Sher, R. Solomon, K. Lee et M. W. Muller. *Phys. Rev.*, 144-2, 1966, p. 593.
([2]) L. E. Nagel et M. O'Keeffe, *Fast ion transport in solids*, p. 165, éd. W. Van Gool, Utrecht, 1973.
([3]) M. Mahajan et B. D. Nageswara Rao, *Chem. Phys. Letters*, 10-1, 1971, p. 29.
([4]) J. Schooman, G. J. Dirksen et G. Blasse, *J. Solid State chem.*, 7, 1973, p. 245.
([5]) J. F. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 2657.
([6]) D. Ravaine et J.-L. Souquet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 489.
([7]) K. S. Cole et R. M. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.
([8]) Ce travail a été effectué avec l'aide matérielle de la D. R. M. E.

J.-M. R., J. C. et G. C. :
*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

C. D., D. R., J.-L. S. et A. H. :
*Laboratoire d'Électrochimie des Solides,*
*École Nationale Supérieure d'Électrochimie*
*et d'Électrométallurgie,*
38401 *Saint-Martin-d'Hères.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation micrographique de glissements* { 001 } ⟨ 100 ⟩ *dans du cuivre* OFHC *monocristallin soumis à des déformations élevées.* Note (*) de MM. **André Spolidor**, **Jean Rieu** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

On observe dans du cuivre OFHC fortement écroui par laminage et cisaillement, à la température ambiante, des glissements qui ne sont pas du type classique { 111 } < 110 >. Une étude micrographique a permis de penser qu'il s'agirait de glissements « cubiques » { 001 } < 100 > provoqués par le déplacement de dislocations de vecteurs de Bürgers < 100 >.

Un certain nombre d'observations micrographiques ont été déjà faites concernant des glissements sur des plans { 001 } dans les métaux CFC [(1) à (4)]. Certains auteurs ont fait intervenir ces glissements « cubiques » pour tenter d'expliquer la formation de la texture de laminage du type « cuivre » [(5) à (8)]. Cependant, l'existence de ces

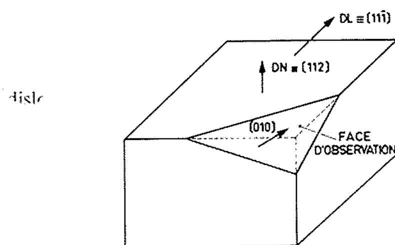



Fig. 1. — Découpage par sciage électrolytique d'une face (010) dans un cristal laminé suivant (112) [11$\bar{1}$].

glissements en fonction du taux de déformation n'a jamais été clairement démontrée. De plus, les auteurs admettent généralement que la direction de glissement sur ces plans { 001 } est ⟨ 011 ⟩.

Nous avons cherché à préciser ces points à l'aide de monocristaux orientés de cuivre OFHC soumis à deux modes de déformation à la température ambiante :

— laminage;

— laminage suivi d'un cisaillement.

Nos résultats permettent de connaître, en fonction du taux de laminage, les conditions d'apparition du glissement { 001 }, ainsi que les directions de glissement qui semblent être du type ⟨ 001 ⟩.

Déformation par laminage. — On sait que le laminage produit des déformations plastiques très élevées et qu'il peut maintenir certaines textures stables. En particulier, la texture (112) [11$\bar{1}$] des CFC reste stable jusqu'à des déformations très élevées. Cette texture présente cependant la particularité de tourner d'environ 5° autour de sa direction transverse lorsque le taux de laminage dépasse 50 %. Diverses hypothèses ont été émises pour expliquer cette rotation. L'intervention des glissements cubiques est l'une de ces hypothèses.

La texture { 112 } ⟨ 111 ⟩ des polycristaux étant stable, nous avons laminé des monocristaux orientés de cuivre ayant (112) comme plan de laminage et [11$\bar{1}$] comme direction de laminage.

La méthode d'observation des glissements non-octaédraux est la suivante :

Après chaque passe de laminage, on usine électrolytiquement un chanfrein (010) dans le cristal laminé. Cette face d'observation permet de distinguer sans ambiguïté les traces de plans de glissements { 111 } ou { 001 } (*fig.* 1). Cette face est polie électrolytiquement ([9]) puis le cristal subit un léger laminage supplémentaire destiné à faire apparaître sur (010) de nouvelles lignes de glissement, en petit nombre. L'observation de ces lignes nous permet de dire que :

*Jusqu'à* 50 % *de laminage*, les lignes de glissement qui apparaissent forment deux familles de traces orthogonales correspondant aux glissements octaédraux classiques (*fig.* 2).

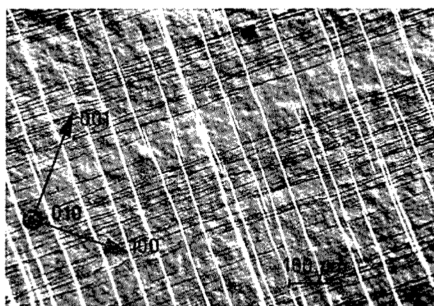



Fig. 2

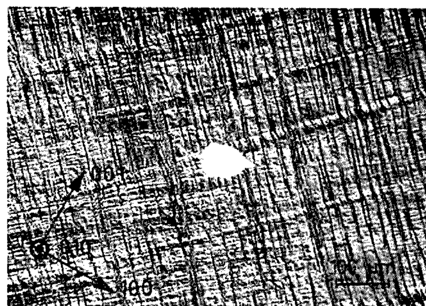



Fig. 3

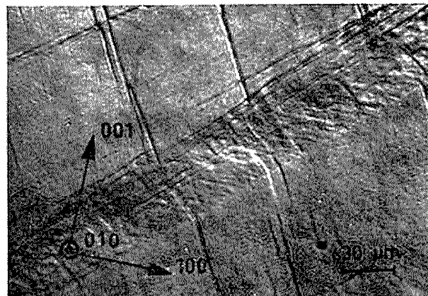
Fig. 2. — Observation d'une face (010) d'un monocristal de cuivre OFHC (112) [11$\bar{1}$] laminé de 45 %.

Fig. 3. — Observation d'une face (010) d'un monocristal de cuivre OFHC (112) [11$\bar{1}$] laminé de 55 %. Apparition de bandes de déformation.

*Au-dessus de* 50 % *de laminage*, se forment des bandes de glissement dans lesquelles les traces des plans { 111 } subissent une rotation d'environ 5° (*fig.* 3). Cette désorientation correspond précisément à la rotation de texture mentionnée précédemment. De plus, il est possible d'observer (*fig.* 4), à l'intérieur des bandes, des traces parallèles à [100]. Ces traces pourraient être celles de plans (001). Cette hypothèse est confirmée par l'observation, sur un deuxième chanfrein (100), de lignes identiques. La rotation observée dans les bandes de glissement serait donc due à des glissements sur les plans (001).

Par ailleurs, si l'on observe les surfaces chanfreinées du cristal avant le léger laminage supplémentaire (*fig.* 5), on constate que le polissage électrolytique révèle, en plus de bandes de glissement, de très fines lignes parallèles à [100] et [010] des chanfreins respectifs et qui sont constituées par les points d'émergence de dislocations contenues dans les plans (001). Ces émergences sont réparties sur toute la surface d'observation. Les dislocations ainsi révélées n'ont pas un vecteur de Bürgers ⟨ 110 ⟩ : en effet, si ⟨ 110 ⟩ était le vecteur de Bürgers de ces dislocations, il devrait apparaître également des traces de plans { 111 } classiques dans lesquels les dislocations ont précisément ce vecteur de

Bürgers : ce qui ne se produit pas (*fig.* 5). On peut supposer que ces nouvelles dislocations existent dans le métal écroui mais qu'elles ne participent à la déformation qu'au niveau des bandes de glissement. Leur vecteur de Bürgers pourrait être du type ⟨ 100 ⟩ comme nous allons le voir.



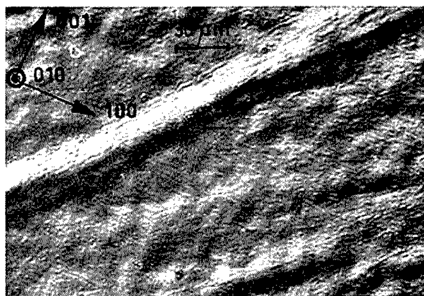




Fig. 4 Fig. 5

Fig. 4. — Observation dans une bande de déformation des traces de plans de glissement { 001 } (une seule famille : celle des plans les plus contraints).

Fig. 5. — Alignements de dislocations révélés par polissage-attaque. Ces dislocations se trouvent dans les plans (001) de la matrice et n'ont pas un vecteur de Bürgers < 110 >.

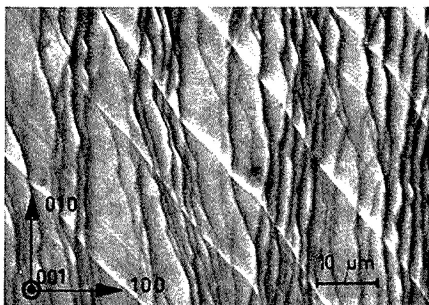



Fig. 6. — Cisaillement d'une éprouvette monocristalline de cuivre après laminage { 110 } < 001 > supérieur à 50 %.

Essais de cisaillement. — Afin de confirmer nos hypothèses, nous avons réalisé des essais de cisaillement sur des monocristaux écrouis préalablement par laminage avec les mêmes orientations que précédemment. Des éprouvettes de cisaillement ont été prélevées dans ces monocristaux par usinage électrolytique. Les essais ont été faits sur un dispositif spécial ([10]) grâce auquel nous avons cherché à provoquer des glissements sur les plans { 001 }, dans les directions ⟨ 001 ⟩ ou ⟨ 011 ⟩.

On n'observe des glissements sur le plan cisaillé { 001 } que si la direction de cisaillement est ⟨ 001 ⟩ et que si le monocristal a subi un laminage important. Ce type de glissement semble facilité par l'application d'une compression normale au plan { 001 } car les lignes de glissement sont surtout visibles dans les zones de l'éprouvette où le cisaillement n'est pas pur.

Lorsque la direction de cisaillement est ⟨ 011 ⟩, aucun glissement ne se produit sur les plans { 001 }.

On en déduit que lorsque le glissement { 001 } existe, il serait dû à des dislocations de vecteur de Bürgers ⟨ 001 ⟩. Il n'est évidemment pas possible de confirmer cette observation par microscopie électronique car ces glissements n'apparaissent que pour des déformations très importantes auxquelles correspond une densité de dislocations très élevée.

*En conclusion*, nous avons montré, par l'observation des lignes de glissement sur des monocristaux de cuivre laminés et par essais de cisaillement, que le système { 001 } ⟨ 100 ⟩ pouvait être un système actif dans le cuivre fortement déformé par laminage. Ces glissements provoquent une rotation dans le cristal d'environ 5°, au niveau des lignes de glissement.

Nos résultats permettent d'expliquer l'apparition de la texture « cuivre » pour les taux de laminage supérieurs à 50 %.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) C. J. Beevers et R. W. K. Honeycombe, *Acta Met.*, 6, 1961, p. 513.
(2) R. J. Hartmann et E. Macherauch, *Z. Metallk.*, 51, 1960, p. 694.
(3) R. J. Hartmann et E. Macherauch, *Z. Metallk.*, 52, 1961, p. 353.
(4) M. MacLean et H. Mykura, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 376.
(5) F. Haessner, *Z. Metallk*, 54, 1963, p. 98.
(6) F. Haessner, *Recrystallisation, Grain Growth and Textures*, ASM, 1965, p. 386.
(7) E. Calnan, *J. Inst. Met.*, 84, (Discussions 1955-1956), p. 504.
(8) T. L. Richards et S. F. Pugh, *J. Inst. Met.*, 88, 1959-1960, p. 399.
(9) P. Lagarde, *Thèse*, Paris, 1974.
(10) J. M. Duranseaud, *Thèse*, Paris, 1970.

*Département de Métallurgie,*
*École nationale supérieure*
*des Mines de Saint-Étienne,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE — *Limite mathématique de la méthode potentiocinétique de détermination du potentiel de piqûre*. Note (*) de MM. **Jean-Louis Crolet**, **Léon Séraphin** et **Roland Tricot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Si l'on connaît l'influence du potentiel sur le temps d'incubation des piqûres, on peut calculer l'écart entre les déterminations potentiocinétique et potentiostatique du potentiel de piqûre.

INITIATION DES PIQÛRES. — De nombreux métaux passifs sont exposés au risque de corrosion par piqûres lorsqu'ils sont au contact de certains ions agressifs et plus particulièrement des chlorures en solution aqueuse. On sait que l'initiation des piqûres intervient lorsque le potentiel du métal dépasse un seuil critique, dénommé « potentiel de piqûre »; de nombreux articles de synthèse sur le sujet sont régulièrement publiés [(1), (2)].

Mais l'initiation des piqûres n'intervient qu'après un temps d'incubation de quelques secondes à quelques jours, et qui dépend des circonstances expérimentales. Pour un potentiel donné, il dépend de la concentration en chlorure du milieu [(3), (4)]. A l'inverse, dans une solution donnée, il dépend du potentiel imposé au métal [(5) à (7)].

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la détermination expérimentale du potentiel de piqûre (8), deux sont particulièrement employées, la méthode potentiostatique et la méthode potentiocinétique.

Dans la première, on impose un potentiel au métal et l'on enregistre l'évolution du courant anodique en fonction du temps. On détermine ainsi conjointement le potentiel de piqûre potentiostatique $U_p$ et l'influence du potentiel sur le temps d'incubation $\tau$ des piqûres [*fig.* 1 *a*, d'après (5)].

Dans la seconde, on élève le potentiel imposé au métal de manière continue ou discontinue, et l'on enregistre les variations concomitantes du courant anodique. Le potentiel de piqûre est alors le potentiel imposé au métal au moment où l'augmentation brutale du courant révèle l'apparition de piqûres.

L'initiation des piqûres n'étant pas instantanée, l'apparition des piqûres n'est pas directement liée au potentiel du moment. Elle intervient uniquement parce que le seuil de potentiel critique a été dépassé quelques instants auparavant. Le potentiel de piqûre potentiocinétique $U_c$ est donc nécessairement supérieur au potentiel de piqûre potentiostatique $U_p$, et c'est leur écart que nous nous proposons de calculer.

CALCUL DE L'ÉCART $U_c - U_p$. — La courbe expérimentale de la figure 1 *a* représente les variations du temps d'incubation $\tau$ en fonction du potentiel U imposé au métal. $U_m$ est le potentiel de piqûre maximal que l'on puisse mesurer car c'est le potentiel où le temps d'incubation s'annule.

La courbe de la figure 1 *a* paraît constituée par un segment de droite se raccordant à une branche d'hyperbole :

— pour $(U_m + U_p)/2 < U < U_m$ : $\tau = (U_m - U)/b$;

— pour $U_p < U < (U_m + U_p)/2$ : $\tau = a/(U - U_p)$.

La tangence entre les deux portions de courbe s'exprime par la relation $(U_m - U_p)^2 = 4\,ab$.

Pour la figure 1 *a*, les valeurs numériques sont ([5]) :

$$a = 4\,500\,\text{mV/mn}, \qquad b = 2{,}4\,\text{mV/mn},$$

$$U_p = -170\,\text{mV} \qquad U_m = 58\,\text{mV (EHS)}.$$

La relation de tangence est vérifiée à 20 % près par ces valeurs.

Dans la méthode cinétique de détermination du potentiel de piqûre, nous admettons que le potentiel imposé au métal augmente selon la loi $U = U_0 + vt$.

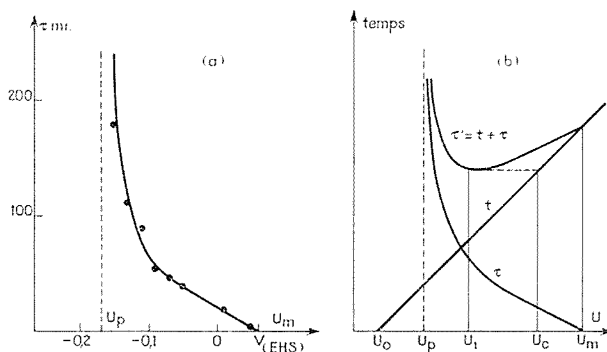



Fig. 1. — Influence du potentiel imposé au métal sur le temps d'incubation des piqûres. (*a*) Méthode potentiostatique : acier inoxydable Z12C13 dans une solution NaCl 3 % à 30°C ([5]); (*b*) Méthode potentiocinétique.

Le calcul de l'écart $U_c - U_p$ sera fait sur un exemple particulier de courbe $\tau$ (U) concernant un acier inoxydable et un milieu donnés, mais il s'applique dans son principe à n'importe quel métal ou alliage passif en milieu générateur de piqûres. Il est basé sur l'idée que les étapes successives de l'incubation sont additives. Dans la méthode potentiostatique, en effet, la totalité de l'incubation se déroule à potentiel constant. Dans la méthode potentiocinétique, au contraire, l'incubation se déroule à potentiel variable. Il s'agit alors de calculer sa durée.

1° *Principe d'addition en parallèle.* — A l'instant $t$ où le potentiel atteint la valeur U, un stade d'incubation de durée $\tau$ (U) commence. En incluant le temps de montée $t$ (U) à cette valeur du potentiel, le temps d'incubation total devient ainsi (*fig.* 1 *b*) :

$$\tau'(U) = t(U) + \tau(U).$$

La méthode potentiocinétique correspondrait ainsi à une multitude de processus d'incubation simultanés, à potentiel U constant, et de durée $\tau'$ (U). Le potentiel qui déclenchera les piqûres sera le potentiel $U_1$ pour lequel $\tau'$ (U) est minimal, à savoir (*fig.* 1 *b*) :

pour $v > b$ : $U_1 = U_m$, et pour $v < b$ : $U_1 = U_m + \sqrt{av}$ (1).

Le potentiel de piqûre potentiocinétique $U_c$ est alors le potentiel atteint par le métal au bout du temps $\tau'$ ($U_1$), à savoir (*fig.* 1 *b*) :

pour $v > b$ : $U_c = U_m$, et pour $v < b$ : $U_c = U_p + 2\sqrt{av}$ (1). (1)

La figure 2 *a* représente les variations de $U_c$ en fonction de la vitesse de balayage $v$ de l'échelle des potentiels.

2° *Principe d'addition en série.* — Au fur et à mesure que le potentiel augmente, le temps d'incubation $\tau$ (U) diminue. L'incubation réelle des piqûres ne peut donc qu'être plus rapide que celle envisagée précédemment. Ainsi, les relations (1) correspondent à une valeur maximale de $U_c$ pour une vitesse de balayage $v$ donnée.

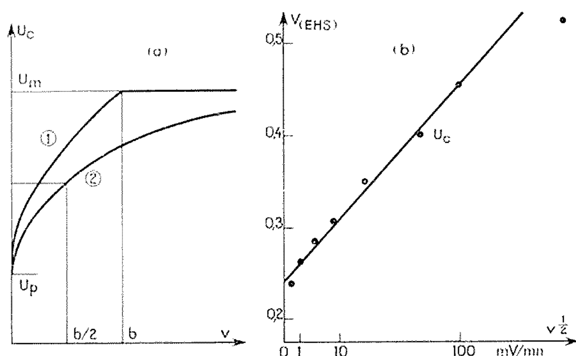



Fig. 2. — Influence de la vitesse de balayage de l'échelle des potentiels $v$ sur le potentiel de piqûre $U_c$.
(*a*) Courbes calculées d'après les équations (1) et (2).
(*b*) Courbe expérimentale pour un acier inoxydable Z6CN 18-09 dans NaCl 0,1 M (9).

Pour exprimer cet effet d'accélération, nous supposerons qu'à chaque potentiel U, où le métal séjourne un temps $dt$ (U), l'incubation des piqûres a progressé d'une certaine fraction $dt$ (U)/$\tau$ (U) du temps total d'incubation. Les piqûres apparaissent alors lorsque la somme de toutes ces fractions atteint 100 % :

$$1 = \int_{U_p}^{U_c} \frac{dt(U)}{\tau(U)},$$

soit pour $v < b/2$ :

(2)
$$U_c = U_p + \sqrt{2av},$$

et pour $v > b/2$ :

$$U_c = U_m - \frac{U_m - U_p}{2} \exp\left(\frac{1}{2} - \frac{v}{b}\right).$$

La courbe représentative des relations (2) est également donnée sur la figure 2 *a*.

Discussion. — Notons que les deux hypothèses de calcul conduisent à des écarts $U_c - U_p$ très semblables (*fig.* 2 *a*) et, en particulier pour les faibles vitesses de balayage $v$, à la même dépendance en $\sqrt{v}$. Cette dépendance aux faibles vitesses se retrouve dans les résultats de Broli (5) et plus encore dans ceux de Leckie [(9) et *fig.* 2 *b*].

Une telle dépendance parabolique est un résultat extrêmement important. Il signifie que l'on ne peut approcher les résultats de la méthode potentiostatique par l'emploi d'une méthode potentiocinétique, même à vitesse relativement faible.

Seules des vitesses extrêmement faibles permettraient de réduire véritablement l'écart $U_c - U_p$ (sur le plan expérimental, elles sont malheureusement sans intérêt). Ce point a d'ailleurs été déjà souligné par Schwenk (6). Ainsi, dans l'exemple de la figure 2 *a* (5),

où *b* vaut 2,4 mV/mn, des vitesses aussi faibles que 0,3 mV/mn (18 mV/h) seraient nécessaires pour réduire à moins de 50 mV l'écart $U_c - U_p$.

Le calcul présenté montre également que des variations observées sur $U_c$ n'impliquent pas nécessairement des variations parallèles de $U_p$ et donc de la résistance à long terme à la corrosion par piqûres. Les variations de $U_c$ peuvent n'être liées qu'à de simples variations du temps d'incubation des piqûres, variations sans grande signification pour les propriétés d'emploi du métal.

*En conclusion*, ce calcul montre les limitations de la méthode potentiocinétique de détermination du potentiel de piqûre. Ces limites sont d'ordre purement mathématique; elles doivent être bien distinguées des autres limitations possibles, telles que le phénomène de traînage [10]. Ces dernières sont d'origine physique et sont liées, par exemple, à l'évolution de la couche passive durant le tracé même des courbes de polarisation.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) YA. M. KOLOTYRKIN, *Corrosion* 19, 1963, p. 261 *t*.
(2) S. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, *Corrosion*, 27, 1971, p. 223.
(3) H. J. ENGELL et N. D. STOLICA, *Korrosion*, 13, 1960, p. 14.
(4) N. D. STOLICA, *Corros. Sc.*, 9, 1969, p. 205 et 455.
(5) A. BROLI, H. HOLTAN, M. MIDJO, *Brit. Corr. J.*, 8, 1973, p. 173.
(6) W. SCHWENK, *Corros. Sc.*, 5, 1965, p. 245.
(7) P. FORSCHHAMMER et H. J. ENGELL, *Werkst. u. Korrosion*, 20, 1969, p. 1.
(8) S. SZKLARSKA-SMIALOWSKA et M. JANIK-CZACHOR, *Corros. Sc.*, 11, 1971, p. 901.
(9) H. P. LECKIE, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 1152.
(10) H. J. ROCHA, *Korrosion*, 13, 1960, p. 28.

*Centre de Recherches métallurgiques d'Ugine,*
*Société Ugine Aciers,*
*73400 Ugine.*

MÉTALLURGIE. — *Fabrication de monocristaux d'hydrure de lithium par la méthode de Czochralski.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Truffier** et **Serge Bedere**, présentée par M. Paul Bastien.

Il est délicat de satisfaire les conditions physicochimiques nécessaires à la synthèse de bons monocristaux d'hydrure de lithium. Nous montrons dans ce texte que l'application de la méthode de Czochralski est une excellente façon de résoudre le problème.

Pour fabriquer des monocristaux d'hydrure de lithium la méthode de Bridgman fut mise en œuvre par F. E. Pretzel ([1]) à Los Alamos et D. Guerin et P. Demichel ([2]) dans les laboratoires du Commissariat à l'Énergie atomique. L'hydrure de lithium a une grande affinité chimique pour l'oxygène, le gaz carbonique, la vapeur d'eau et aussi pour les réfractaires utilisés d'ordinaire pour confectionner des creusets. Le graphite, le quartz, l'alumine, la magnésie, la glucine sont attaqués par l'hydrure de lithium liquide, le fer et ses alliages inoxydables semblent seuls être tolérés [([3]), ([4])]. Pourtant des adhérences y rendent le démoulage difficile ([2]) et il faut arracher mécaniquement le cristal, ce qui est également fait par Pretzel ([1]). Ces adhérences, compte tenu de la différence des coefficients de dilatation entre l'hydrure de lithium ($\simeq 36.10^{-6}$°$C^{-1}$) et les alliages ferreux ($\simeq 13.10^{-6}$°$C^{-1}$) induisent des contraintes sur le cristal pendant sa croissance. Ceci est un obstacle à l'obtention de monocristaux parfaits. C'est pourquoi, nous avons essayé sur l'hydrure de lithium l'expérience de « tirage » de Czochralski.

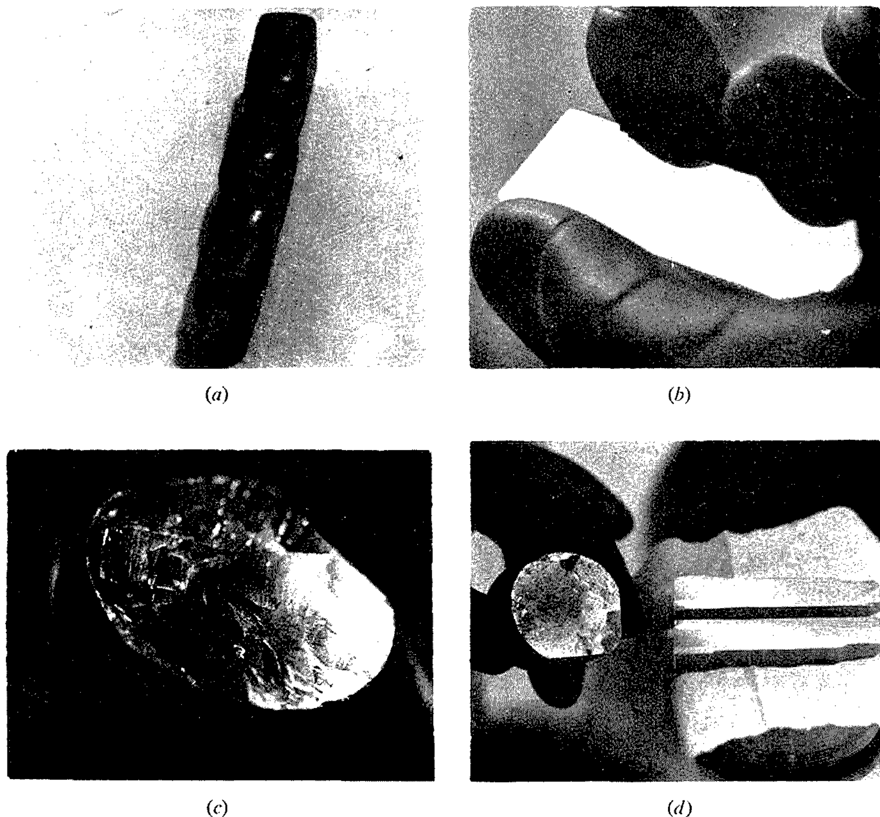
L'appareil utilisé est très semblable à celui mis au point par N. Sacouvy et J. M. Dupouy ([5]) où le contrôle de l'expérience est visuel, grâce à la présence d'un hublot. Signalons simplement quelques points importants de notre montage.

Le creuset cylindrique (∅ externe 98 mm, paroi 3 mm) est en acier inoxydable Z 3 CN 18-10. Il est centré dans un four où l'espace qui le sépare de la résistance de molybdène permet un chauffage où la conduction est minimisée. A l'aide d'une pince manipulable de l'extérieur, il est possible de recharger en matière (stockée à l'intérieur de l'enceinte) le bain liquide au fur et à mesure de son épuisement. L'appareil est placé dans une boîte à gants balayée par de l'argon

$$(O_2 < 5.10^{-6},\ H_2O < 5.10^{-6},\ N_2 < 40.10^{-6}).$$

Nous avons utilisé pour la synthèse de l'hydrure de lithium liquide du lithium commercial « Prolabo » et de l'hydrogène ($O_2 < 5.10^{-6}$, $H_2O < 5.10^{-6}$, $N_2 < 40.10^{-6}$). La masse de lithium qui correspond à celle de l'hydrure liquide (expansion 16 % à la fusion) compatible avec le volume du creuset est dégraissée à l'acétone et grattée superficiellement dans l'atmosphère d'argon de la boîte à gants. Le germe monocristallin ($10 \times 10 \times 20$ mm) est fixé par une suspension à crochets en acier réfractaire à l'arbre de tirage de telle façon que la face clivée (100) inférieure soit horizontale. Le vide ($10^{-6}$ Torr) est réalisé dans l'appareil et le four est progressivement chauffé (dégazage maintenu inférieur à $10^{-3}$ Torr). Le lithium à sa fusion (180°C) est recouvert d'une couche solide d'oxydes ou de nitrures. Sa tension de vapeur est $10^{-10}$ Torr et peut évoluer ensuite jusqu'à 0,5 Torr à 700°C. Ceci nous permet d'effectuer plusieurs renouvellements de l'atmosphère d'hydrogène entre $10^{-1}$ et $10^{-3}$ Torr pour assurer sa pureté dans l'enceinte sans observer de conden-

sation sur le hublot. La pression d'expérience est fixée à 1,5 atm, c'est-à-dire très au-dessus du palier de dissociation à 28 Torr [(3), (4)] de l'hydrure au voisinage de sa température de fusion 688°C. Jusqu'à cette température aucune absorption d'hydrogène ne se produit de façon significative, par contre, lorsqu'elle est atteinte, la couche d'hydrure solide probablement présente sur le lithium liquide fond et la cinétique de la synthèse se trouve brutalement accélérée. Cette réaction exothermique (20 kcal/mole) provoque une violente élévation de la température du creuset accompagnée par une diminution très rapide de la pression d'hydrogène. Il convient de contrôler la puissance de chauffage et la vitesse d'introduction de l'hydrogène sans quoi la température peut dépasser 1 300°C. La réaction



(*a*) (*b*)

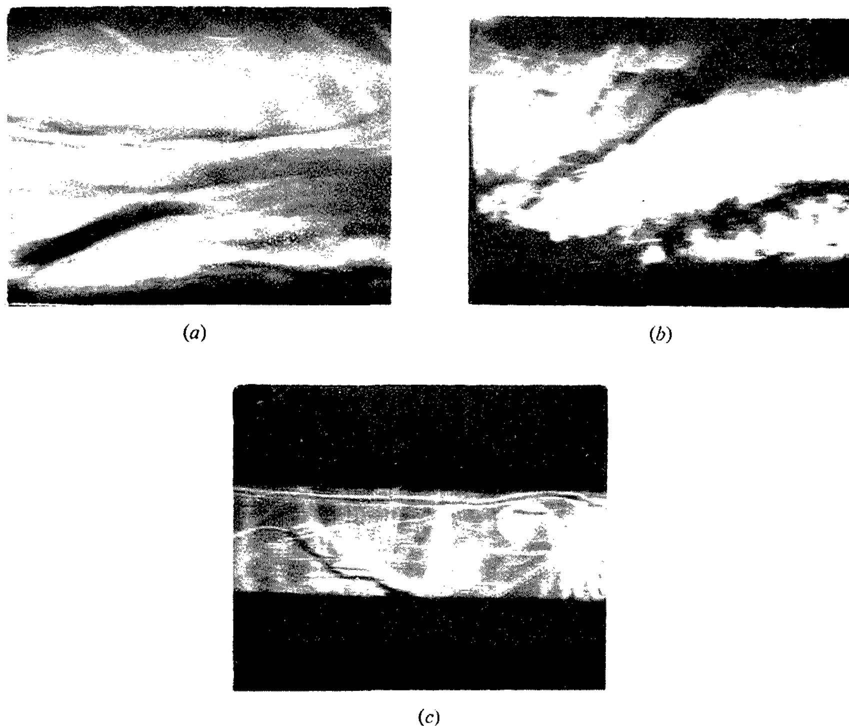
(*c*) (*d*)

Fig. 1. — (*a*) monocristal « tiré »; (*b*) reflet de la lumière sur une face de clivage du monocristal tiré; (*c*) reflet de la lumière sur une face clivée d'un monocristal « Bridgman »; (*d*) comparaison des deux cristaux : même incidence de la lumière.

de synthèse terminée laisse un bain dont la surface est très propre et très brillante. Les scories présentes sur le lithium ont été décantées par gravité. La conduite de l'expérience est alors classique (6). Signalons que le liquide est très « mouillant », le rayon de courbure du liquide au contact de la phase solide est de l'ordre de plusieurs millimètres.

Les monocristaux obtenus ($200 \times 30 \times 30$ mm) à des vitesses de 4 à 20 mm/h ont une forme extérieure qui respecte la symétrie cubique de la structure cristalline (*fig.* 1).

Les faces de clivages sont planes et parallèles, dépourvues des facettes qui révélaient dans les monocristaux obtenus par la méthode de Bridgman, la présence de nombreux sous-grains désorientés de 2 ou 3° et parfois beaucoup plus. Une analyse aux rayons X qui repose sur l'utilisation d'un diffractomètre équipé d'un monochromateur y détecte néanmoins une « mosaïque » de 0,5° environ (*fig.* 2).



(*a*) (*b*)

(*c*)

Fig. 2. — Topographie effectuée dans les mêmes conditions : (*a*) monocristal « tiré »; (*b*) monocristal « Bridgman »; (*c*) monocristal LIF Harshaw.

La technique utilisée est soit l'enregistrement de la courbe de réflexion, soit la méthode topographique de Kohra légèrement modifiée ([7]). Il est probable que ce défaut soit dû à une mauvaise planéité de l'interface liquide solide. Les cristaux à l'image de ceux obtenus par la méthode de Bridgman dans les mêmes conditions de pression d'hydrogène, sont de teinte bleutée et peu transparents. Ceci est probablement un défaut de stœchiométrie provoqué par la croissance. En effet, un recuit à 650°C sous une atmosphère d'hydrogène rétablit la transparence du cristal.

Pour conclure, ces essais prouvent que le système hydrogène-lithium est très compatible avec les critères imposés pour la croissance de monocristaux par la méthode de Czochralski. L'élimination du creuset améliore considérablement la qualité cristalline du produit obtenu à condition de suivre les précautions usuelles propres à toute expérience de « tirage ». Enfin, le système thermodynamique se comporte comme celui rencontré dans la préparation de monocristaux de composés tel que l'arséniure de gallium avec l'avantage consi-

dérable d'avoir l'élément le plus volatil (hydrogène) non condensable sur les parois de l'enceinte.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) F. E. Pretzel, G. N. Ruppert, Cl. Mader, E. K. Storms, G. V. Gritton et C. C. Rushing, *J. Phys. Chem. Solid.*, 16, 1960, p. 1020.
(2) Communication privée.
(3) G. E. Messer, NYO 9470, 1960.
(4) F. K. Heuman et O. N. Salmon, KAPL 1667, 1956.
(5) N. Sacovy et J. M. Dupouy, Rapport interne CEA-DM 1367, mars 1964.
(6) H. T. Minden, *Semicond. Prod.*, 4, (11), 1961, p. 25.
(7) K. Kohra et Y. Takano, *Japan. J. of Appl. Phys.*, 7, n° 9, septembre 1968.

*Commissariat à l'Énergie Atomique D.A.M.*,
B. P. n° 61,
92120 *Montrouge*.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la spécificité de la fixation d'ions alcalins par une chaîne de polyphosphate en présence d'ions cobalt.* Note (*) de M. **Christian Tondre**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre par des expériences d'absorption ultrasonore que l'affinité relative d'une chaîne de polyphosphate pour divers ions alcalins n'est pas affectée par la présence d'un faible pourcentage d'ions cobalt fixés, contrairement à ce que pouvaient laisser prévoir des expériences récentes de RMN.

Dans une précédente Note [1], le déplacement chimique de pseudo-contact des protons de l'ion tétraméthylammonium ($TMA^+$) a été utilisé pour étudier la sélectivité de la fixation d'ions monovalents sur un polyphosphate (PP). Les centres anisotropes créés par l'addition d'ions $Co^{2+}$, qui se fixent sur les sites chargés de la chaîne de PP-TMA avec déshydratation totale [2] permettent de sonder la distribution des ions $TMA^+$ autour du polyion. A partir du déplacement chimique de pseudo-contact obtenu lorsque différents ions monovalents sont ajoutés, des séquences d'affinité des ions alcalins ont été déterminées pour différentes valeurs du rapport $r$ du nombre d'équivalents cobalt au nombre total de sites du polyion.

La comparaison des séquences obtenues avec celles prévues théoriquement par Eisenman [*cf.* [1]] suggère que la séquence de sélectivité des ions alcalins pourrait dépendre très fortement de la valeur de $r$ lorsque celle-ci est inférieure à 0,1, et donc qu'une très faible quantité d'ions divalents fixés sur un polyélectrolyte pourrait changer complètement l'affinité relative des ions alcalins vis-à-vis de ce dernier.

L'importance de cette hypothèse, si elle se trouvait vérifiée, nous a amené à entreprendre une série de mesures en utilisant une technique d'absorption ultrasonore, dont on sait qu'elle peut fournir des renseignements utiles sur l'état d'hydratation des ions [3]. Les mesures de l'absorption ultrasonore $\alpha/N^2$ ont été effectuées à 25°C et à une seule fréquence (2,81 MHz), ce qui permet une interprétation qualitative suffisante des résultats. Deux types d'expériences ont été effectués : 1° addition de $CoCl_2$ à des solutions de PP-TMA en présence et en l'absence d'ions alcalins; 2° détermination de séquences lorsque des ions alcalins sont ajoutés à des solutions mixtes PP-TMA et PP-Co dans des proportions variables.

Le résultat du premier type d'expérience est représenté sur la figure 1. Nous avons utilisé les deux ions alcalins dont la fixation donne lieu aux plus fortes augmentations de l'absorption ultrasonore [3], c'est-à-dire les ions $Na^+$ et $Li^+$. Si, comme le laissent penser les résultats de RMN, la présence de 10 % d'équivalents cobalt par rapport aux sites du PP, suffisent pour empêcher la déshydratation d'ions $Na^+$ ou $Li^+$, l'addition d'ions $Co^{2+}$ à un PP sur lequel sont fixés des ions $Na^+$ ou $Li^+$ devrait se traduire par une brusque chute de l'absorption ultrasonore, correspondant à la disparition de la contribution à cette absorption de la fixation des ions alcalins, pour une valeur critique de $r$ inférieure ou égale à 0,1. Il n'en est rien, comme le montre la figure 1, car au lieu de retomber brutalement sur la courbe correspondant à l'addition de $CoCl_2$ au PP-TMA seul, on tend lentement vers cette courbe ce qui ne fait que traduire le remplacement très progressif des ions alcalins par des ions cobalt [le cobalt, bien que se fixant beaucoup plus fortement,

donne en effet lieu à une absorption plus faible car la fréquence de relaxation associée au processus de déshydratation du cobalt est plus basse ([4])]. Le rapport de la concentration des ions alcalins à la concentration en sites a été choisi de telle façon que l'on puisse s'attendre à une décroissance quasi linéaire de l'absorption si un nombre de moins en moins grand d'ions $Na^+$ ou $Li^+$ est fixé ([3]). La légère croissance initiale des courbes obtenues en présence d'ions alcalins indique que quelques ions cobalt se fixent d'abord sur des sites libres, mais il est intéressant de noter que dès que $r \geqq 0{,}05$ environ, l'absorption diminue (ou reste stationnaire par suite d'un effet de compensation dans le cas du lithium), traduisant l'éjection des premiers ions alcalins et leur remplacement par des ions $Co^{2+}$.

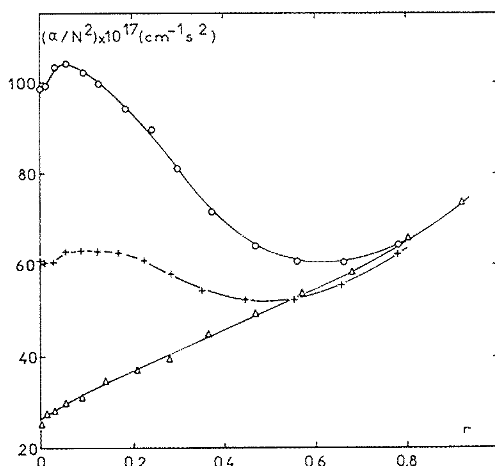



Fig. 1. — Addition de $CoCl_2$ : PP-TMA 0,035 N (△); PP-TMA 0,035 N, NaCl 0,017 N (○); PP-TMA 0,035 N, LiCl 0,014 N (+).

Sur la figure 2 sont représentés les résultats du deuxième type d'expériences ($\theta'$ = concentration en alcalin/concentration totale en sites), pour différentes valeurs de $r$. Les solutions de polyélectrolyte de départ ont été obtenues par mélange de deux solutions 0,035 M chacune respectivement en PP-TMA et en PP-Co. On a préféré ne pas considérer ici le cas du $Na^+$, dont le comportement très particulier a déjà été signalé ([3]). La considération des seuls ions $Li^+$, $K^+$, $Rb^+$ et $Cs^+$ doit permettre de voir si le changement du rapport $r$ résulte en un changement de la séquence tel que prévu par Eisenman (*cf.* tableau II dans ([1])]. La comparaison des absorptions mesurées à une seule fréquence se justifie par le fait que celle-ci a été choisie nettement en dessous de la fréquence de relaxation la plus basse déterminée pour des PP-alcalins ([4]) et qu'on peut donc considérer la valeur obtenue comme pas trop différente de l'amplitude à fréquence nulle. Toute interprétation quantitative est pratiquement exclue par la complexité du système étudié qui contient, en plus du polyélectrolyte, trois espèces ioniques différentes. Le forme des courbes d'addition et, en particulier, leur passage par un maximum peut cependant être prévu théoriquement pour une réaction d'association de deux composants ([5]). Le calcul de la pente à l'origine de la courbe théorique de l'amplitude en fonction de la concentration totale en sel ajouté pour un tel mécanisme (qui ne constitue qu'un modèle ultrasimplifié) montre que l'expression de cette pente contient le changement de volume et la constante d'équilibre de la réaction.

Comme on peut s'en rendre compte par comparaison des courbes contenues dans la figure 2, les pentes à l'origine obtenues pour l'addition d'un ion donné sont pratiquement indépendantes de $r$ lorsque $r$ varie entre 0 et 0,17, ce qui permet de penser que le changement de volume et la constante d'équilibre restent pratiquement inchangés car il faudrait

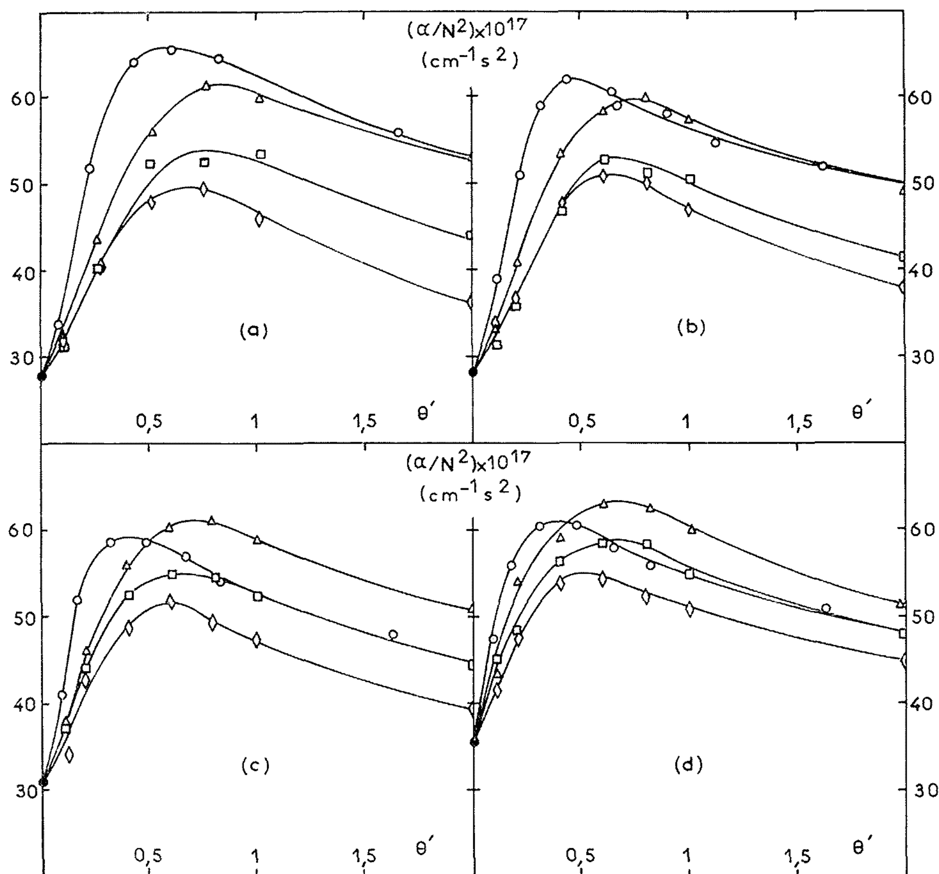



Fig. 2. — Addition d'ions $Li^+$ (○), $K^+$ (△), $Rb^+$ (□) et $Cs^+$ (◇) à des solutions mixtes PP-TMA-Co : (*a*) $r = 0$; (*b*) $r = 0,03$; (*c*) $r = 0,10$; (*d*) $r = 0,17$.

une coïncidence bien peu probable pour que ces deux quantités varient en donnant lieu à une compensation exacte. On peut voir, de plus, sur la figure 2 que les pentes à l'origine restent toujours dans l'ordre Li > K > Rb $\geqq$ Cs quel que soit $r$. Ceci semble montrer que jusqu'à $r = 0,17$ on n'a pas de changement de la séquence d'affinité. (Aux valeurs de $\theta'$ élevées l'amplitude de l'absorption obtenue pour $Li^+$ décroît cependant plus vite que celle des autres alcalins considérés lorsque $r$ augmente.)

Ce résultat n'a en fait rien de surprenant étant donné que, même pour un rapport $r = 0,17$, il reste statistiquement sur le polyion des séquences de dix sites chargés en moyenne, séparées chaque fois par deux sites occupés par un ion cobalt. Ceci amène deux

remarques : 1° le modèle d'Eisenman mentionné dans ([1]) ne considère que des charges discrètes; or la fixation d'ions sur un polyélectrolyte dépend de la configuration locale, et on a en particulier montré ailleurs ([3]) l'importance que peut avoir la distance réelle (et non projetée) entre deux sites chargés les plus voisins pour déterminer la séquence d'affinité d'un polyion. Le « champ anionique » *local* que l'on peut assimiler à la densité superficielle de charge sur un cylindre symbolisant le polyélectrolyte reste en outre inchangé tant que le nombre de sites chargés qui se suivent reste suffisamment grand; 2° en raison de la dépendance en $1/\vec{r}^{\,3}$ du déplacement chimique de pseudo-contact ($\vec{r}$ étant la distance proton-ion paramagnétique), il est possible que les séquences obtenues par RMN ne soient pratiquement pas sensible à ce qui se passe sur une portion chargée de la chaîne de PP comprise entre deux atomes de cobalt, mais qu'elles reflètent seulement l'état des ions à proximité immédiate d'un ion cobalt, état qui dépendrait très peu du nombre de cobalts fixés ([6]).

(*) Séance du 6 janvier 1975.

([1]) P. Spegt et G. Weill, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 231.
([2]) P. Spegt et G. Weill, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 587; P. Spegt, C. Tondre, G. Weill et R. Zana, *Biophys. Chem.*, 1, 1973, p. 55.
([3]) C. Tondre et R. Zana, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 3367.
([4]) R. Zana et C. Tondre, *Biophys. Chem.*, 1, 1974, p. 367.
([5]) R. Cerf et C. Tondre, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 191.
([6]) G. Weill et P. Spegt, Communication personnelle.

*C. N. R. S.,*
*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de l'eau sur la polymérisation radiochimique de l'acide méthacrylique.* Note (*) de M^me **Roghieh Gouloubandi** et M. **Adolphe Chapiro**, transmise par M. Georges Champetier.

La polymérisation de l'acide méthacrylique en solution aqueuse présente une cinétique complexe. Dans le monomère pur et les mélanges riches en monomère les courbes de conversion sont sensiblement rectilignes. Lorsque la fraction molaire du monomère est inférieure à 0,55 les courbes de conversion sont auto-accélérées. La vitesse est maximale pour des fractions molaires du monomère comprises entre 0,45 et 0,55. La polymérisation se déroule en milieu précipitant dans le monomère pur et dans les solutions renfermant plus de 33 % de monomère, en milieu homogène dans les solutions plus diluées. La modification des courbes cinétiques et l'augmentation de la vitesse observée en présence d'eau semblent être dues en partie à une modification du milieu réactionnel. Cependant l'auto-accélération pourrait également être la conséquence d'un « effet de matrice » produit par le poly(acide méthacrylique) formé.

Un travail antérieur de ce laboratoire [(1), (2)], consacré à la polymérisation radiochimique de l'acide acrylique en solution, a montré que dans des solvants d'un premier groupe (eau, méthanol, dioxanne) la cinétique de cette réaction était dominée par les agrégats plurimoléculaires de l'acide acrylique tandis que dans les solvants d'un deuxième groupe (toluène, *n*-hexane, chloroforme, tétrachlorure de carbone) ces agrégats étaient dissociés et la polymérisation se déroulait au dépens des dimères d'acide acrylique liés par liaison – H. Nous avons montré par ailleurs [(3), (4)] que le comportement de l'acide méthacrylique était analogue à celui de l'acide acrylique mais que d'une part les solvants chlorés sensibilisaient cette polymérisation et que d'autre part l' « effet de matrice » dû au polyacide carboxylique formé était beaucoup moins marqué dans le cas du monomère méthacrylique que dans le monomère acrylique. La présente Note est consacrée à l'influence de l'eau sur la polymérisation de l'acide méthacrylique. Ce solvant conduit à des effets cinétiques beaucoup plus complexes. Nos résultats diffèrent dans une certaine mesure de ceux décrits dans un travail plus ancien (5) où la polymérisation était amorcée par les rayons X.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Des solutions aqueuses d'acide méthacrylique bidistillé étaient irradiées sous vide à 23°C avec des rayons $\gamma$ du cobalt-60 sous une intensité de 32 rad/mn. Le polymère formé était reprécipité dans un mélange cyclohexane-benzène (90-10) puis séché sous vide à poids constant.

RÉSULTATS. — *a. Courbes de conversion.* — L'acide pur et les solutions concentrées d'acide conduisent à des courbes de conversion sensiblement rectilignes, passant par l'origine. Au contraire, lorsque le mélange réactionnel renferme plus de 15 % d'eau en volume (fraction molaire 0,50) les courbes de conversion sont fortement auto-accélérées. La figure 1 représente ces résultats en échelles logarithmiques. On obtient avec l'acide pur et les mélanges renfermant 90 et 85 % de monomère en volume (fractions molaires 0,67 et 0,55) des droites dont la pente est voisine de 1. La courbe correspondant au mélange à 85 % de monomère en volume présente une cassure pour une conversion de 9 % et au-delà, la courbe présente un caractère d'auto-accélération. Toutes les courbes obtenues avec les solutions plus diluées présentent une courte période d'induction suivie d'une longue

branche linéaire dont la pente est comprise entre 2,5 et 3,0. Ces courbes correspondent donc à un processus fortement auto-accéléré pour lequel l'exposant β du temps dans la relation % conversion = $K\,t^{\beta}$ est largement supérieur à 1.

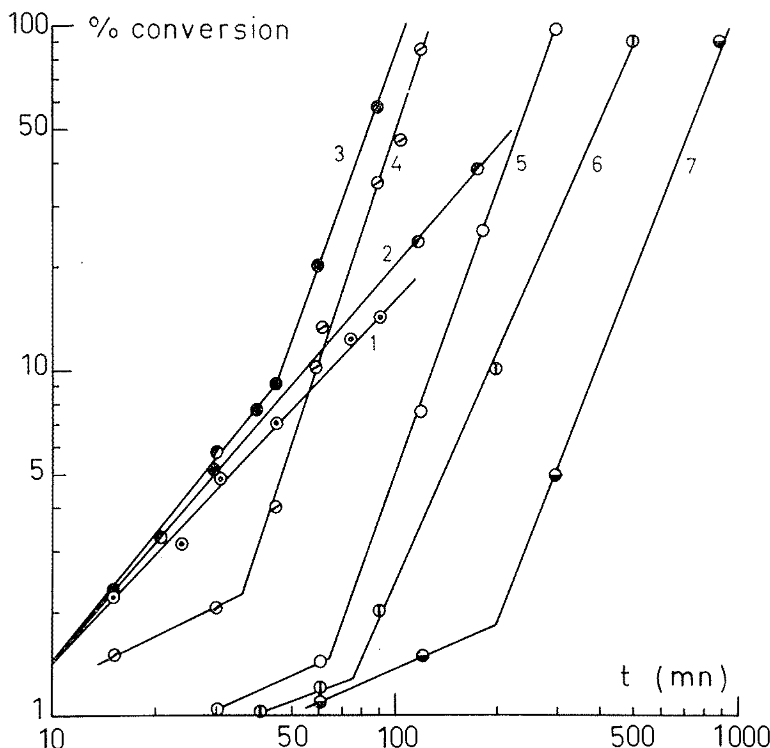



Fig. 1. — Représentation des courbes de conversion en échelles logarithmiques.

| Courbe n° | Fraction molaire de AMA | Courbe n° | Fraction molaire de AMA |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,0 | 5 | 0,33 |
| 2 | 0,67 | 6 | 0,24 |
| 3 | 0,55 | 7 | 0,17 |
| 4 | 0,46 | | |

*b. Variation de la vitesse en fonction de la concentration du monomère.* — Étant donné que la forme des courbes cinétiques varie selon la concentration du monomère dans le mélange réactionnel la loi de variation de la vitesse en fonction de la composition dépendra de la conversion à laquelle on considère la vitesse. A titre d'illustration nous avons représenté sur la figure 2 la forme que prend cette loi pour les vitesses instantanées mesurées aux faibles conversions (1,5 et 5 %) et à une conversion élevée (50 %). On voit que les trois courbes sont pratiquement confondues dans le domaine de concentrations élevées en monomère où la vitesse de polymérisation reste constante et qu'un maximum apparaît pour

une concentration voisine de l'équimolarité. Ce maximum est d'autant plus prononcé que l'on considère les vitesses à des conversions plus élevées.

Il convient de rappeler que le poly(acide méthacrylique) est insoluble dans son monomère mais soluble dans l'eau. Dans nos conditions expérimentales le polymère précipite

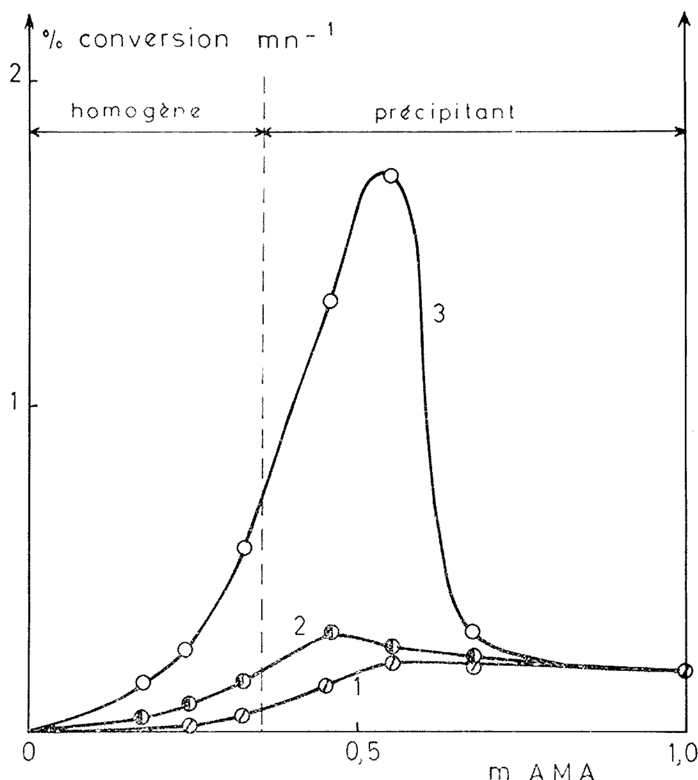



Fig. 2. — Vitesses instantanées de conversion en fonction de la fraction molaire du monomère.
Courbe 1 à 1,5 % de conversion
» 2 à 5 % » »
» 3 à 50 % » »

et se sépare sous forme de poudre dans les solutions qui renferment une fraction molaire de monomère supérieure à 0,33 tandis que dans les mélanges plus dilués le polymère forme un « gel » très visqueux dans tout le volume réactionnel. La modification cinétique (passage des courbes de conversion rectilignes aux courbes à caractère auto-accéléré) semble être liée à la modification du milieu réactionnel. On pourrait admettre, en effet, que l'augmentation de la vitesse pour des fractions molaires d'eau supérieures à 0,33 est due au gonflement progressif des grains de polymère dans lesquels se poursuit la croissance des chaînes. Ceci aurait pour effet de rendre les extrémités actives des chaînes croissantes plus accessibles au monomère et d'augmenter ainsi la vitesse de propagation. Cependant la valeur élevée de l'exposant $\beta$ du temps et le fait que $\beta$ reste élevé lorsque le milieu réac-

tionnel devient homogène suggèrent un mécanisme plus complexe. Par analogie avec les résultats obtenus avec l'acide acrylique (2) on peut admettre que le poly(acide méthacrylique) formé joue le rôle d'une matrice le long de laquelle les molécules de monomère s'associent par liaison –H formant ainsi un édifice stabilisé dans lequel la réaction de propagation est accélérée par une orientation favorable des doubles liaisons. Le rôle promoteur de l'eau vis-à-vis de cet « effet de matrice » qui ne se manifeste pas dans le monomère pur, pourrait être lié aux aggrégats plurimoléculaires dont la présence est mise en évidence par la viscosité élevée des solutions aqueuses d'acide carboxylique [(2), (3].

(*) Séance du 6 janvier 1975.

(1) A. CHAPIRO, *Pure and Appl. Chem.*, 30, 1972, p. 77.
(2) A. CHAPIRO, J. DULIEU et F. LABORIE, *Europ. Polym. J.* (à paraître).
(3) A. CHAPIRO et R. GOULOUBANDI, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 5.
(4) A. CHAPIRO et R. GOULOUBANDI, *Europ. Polym. J.*, 10, 1974, p. 1159.
(5) P. ALEXANDER et M. FOX, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 710.

*Centre nucléaire de l'Université de Téhéran,*
*Téhéran, Iran*
et
*Laboratoire de Chimie macromoléculaire*
*sous rayonnement du C. N. R. S.,*
*Bellevue,*
92190 *Meudon.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Stéréorégularité et anisotropie optique des polymères.* Note (*) de MM. **Georges Fourche**, **Christian Tourenne** et **Ander Unanue**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude de l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle \gamma^2 \rangle$ de chaînes de poly-2-vinylpyridines atactiques et isotactiques de faible polymolécularité a été réalisée par diffusion Rayleigh dépolarisée. Les résultats obtenus mettent en évidence la forte influence de la stéréorégularité sur la propriété physique étudiée.

Jusqu'à ces dernières années peu de techniques à l'exception de la RMN permettent d'accéder à des informations relativement détaillées sur la microstructure des molécules stéréorégulières, c'est-à-dire sur la connaissance de la distribution ([1]) en termes de diades, triades, etc. des unités monomères le long de la chaîne. L'examen critique des résultats montre en effet que les grandeurs moléculaires utilisées sont peu sensibles à l'effet de la stéréorégularité (ou tacticité) et que les écarts observés sont à peine supérieurs ou du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale. Dans une étude récente ([2]) sur le polystyrène (PS), nous avons indiqué que la technique de la diffusion Rayleigh dépolarisée permettait également d'accéder à la tacticité de la molécule. Nous allons rapporter ici les résultats d'anisotropie optique moléculaire moyenne $\langle \gamma^2 \rangle$ ([3]), obtenus par cette technique, de chaînes de poly-2 vinylpyridines (P 2 VP) isotactiques et atactiques dans divers solvants.

TABLEAU I

| Fractions | $\langle \gamma^2/M \rangle$ en $Å^6.g^{-1}$ Benzène | Pyridine | Chloroforme | Tétrahydrofuranne |
|---|---|---|---|---|
| Atactiques : | | | | |
| $\bar{M}_w$ = 34 260 ....... | 2,50 | 2,38 | 2,27 | 2,59 |
| 37 100 ....... | 2,43 | 2,54 | 2,28 | 2,29 |
| 77 500 ....... | 2,50 | 2,72 | 2,45 | 2,55 |
| 108 600 ....... | 2,54 | – | 2,63 | 2,58 |
| Isotactiques : | | | | |
| $\bar{M}_w$ = 104 200 ....... | 33,4 | 38,4 | 33,0 | 34,4 |
| 226 300 ....... | – | – | 30,6 | 30,1 |

Nous disposions de quatre échantillons de P 2 VP atactiques préparés par voie anionique à l'aide du méthyl diphényl sodium comme initiateur. Par suite, tous ces produits ont une distribution de masses moléculaires extrêmement étroite. Les P 2 VP isotactiques utilisées ont été obtenues selon la méthode décrite par Natta ([4]) à l'aide du bromure de phényl magnésium comme promoteur de polymérisation. Ces polymères ont un point de fusion extrêmement net variant suivant l'échantillon de 190 à 210°C. Les masses moléculaires moyennes en poids de ces composés sont indiquées dans le tableau I.

Il est à noter que l'expérience fournit la valeur moyenne en poids de $\langle \gamma^2/M \rangle$, dans le cas où les échantillons sont polydispersés. Cependant si la chaîne est gaussienne, la polydispersité ne doit pas avoir d'influence sur la valeur limite de ce rapport. Nous avons indiqué dans le tableau I les valeurs de $\langle \gamma^2/M \rangle$ obtenues à 25°C avec les P 2 VP atactiques et isotactiques en solution dans le benzène, la pyridine, le chloroforme et le tétrahydrofuranne. L'imprécision expérimentale est d'environ 5 à 6 %.

L'examen des résultats montre que la moyenne des anisotropies optiques expérimentales dans les divers solvants des P 2 VP isotactiques :

$$\langle \gamma^2/M \rangle = 33{,}3 \pm 2{,}5 \, (\text{Å}^6 . \text{g}^{-1})$$

est 13 fois supérieure à celle des chaînes atactiques correspondantes :

$$\langle \gamma^2/M \rangle = 2{,}48 \pm 0{,}15 \, (\text{Å}^6 . \text{g}^{-1}).$$

Nous avons regroupé dans le tableau II quelques résultats relatifs aux dimensions moyennes non perturbées $\langle R_0^2 \rangle$ des chaînes de P 2 VP et de PS et rappelé ([2]) ceux ayant trait à l'anisotropie optique. Pour chacune des grandeurs étudiées nous avons effectué le rapport des valeurs observées pour les chaînes isotactiques et atactiques correspondantes.

TABLEAU II

| Composés | $(\langle \gamma^2/M \rangle)_{iso}/(\langle \gamma^2/M \rangle)_{atac}$ | $(\langle R_0^2 \rangle/M)_{iso}/(\langle R_0^2 \rangle/M)_{atac}$ |
|---|---|---|
| | Nos études : | Littérature : |
| P2VP.......... | 13 | 0,86 ([5]) |
| PS............. | 10,9 ([2]) | 1,10 ([6]) |

On peut voir que l'influence de la stéréorégularité est beaucoup plus importante sur l'anisotropie optique que sur les dimensions moyennes. Cette observation est très intéressante car jusqu'à maintenant la plupart des grandeurs moléculaires utilisées pour essayer de caractériser la stéréorégularité des polymères en solution se sont avérés peu sensibles à cet effet.

Les anisotropies optiques expérimentales précédentes se prêtent à une interprétation théorique assez détaillée en termes de diades méso et racémiques, à l'aide de méthodes de calcul statistique présentées par Flory et coll. ([7]). Ainsi dans le cas des P 2 VP isotactiques nous avons déterminé un pourcentage de diades méso de 0,98-0,99 alors que dans celui des composés atactiques la proportion de diades méso est beaucoup plus faible et de l'ordre de 0,10-0,12. Le polymère dit atactique est par suite de nature essentiellement syndiotactique ce qui semble être confirmé également par une étude RMN récente ([8]).

(*) Séance du 2 décembre 1974.

([1]) F. A. BOVEY, *Polymer Conformation and Configuration*, Academic Press, New York, 1969.
([2]) G. FOURCHE et M. T. JACQ, *Polymer J.*, 4, 1973, p. 465.

(3) P. BOTHOREL, *J. Colloid Sci.*, 27, 1968, p. 529.
(4) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, G. DALL'ASTA et J. BERNARDINI, *J. Polymer Sci.*, 51, 1961, p. 487.
(5) C. LOUCHEUX et M. RINFRET, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 235.
(6) N. R. KRIGBAUM, D. K. CARPENTER et S. NEWMAN, *J. Phys. Chem.*, 62, 1969, p. 1586.
(7) A. E. TONELLI, Y. ABE et P. J. FLORY, *Macromolecules*, 111, 1970, p. 303.
(8) G. M. LUKOVKIN, O. P. KOMAROVA, V. P. TORCHILIN et YU. E. KIRSH, *Vysokomol. Soed* (A), 15, 1973, p. 443.

*Centre de Recherche Paul Pascal,*
*Domaine universitaire,*
33405 *Talence*
et
*Faculté des Sciences et Techniques de Rouen,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

STÉRÉOCHIMIE. — *Code DARC. Procédure d'orientation de stéréofoyers géométriques et chiraux par la méthode* D ($O_R$, $O_S$). Note (*) de M. **Jacques-Émile Dubois**, M^lle^ **Annick Panaye** et M^me^ **Marie-Jeanne Cojan-Alliot**, présentée par M. Georges Champetier.

Un stéréofoyer $FO_{ST}$ comprend un ou plusieurs stéréocentres $C_{ST}$. Les notions d'ordre et de degré de $FO_{ST}$ et $C_{ST}$ sont fonction du nombre et de la nature des substituants du stéréo-environnement $\mathscr{E}_{ST}$. Elles sont utilisées pour choisir le nombre minimum d'orions spécifiques N ($O_S$) à orienter par la méthode D ($O_R$, $O_S$) tant en isomérie géométrique qu'en chiralité.

Nous avons proposé précédemment [1] les concepts duals de stéréo-environnement $\mathscr{E}_{ST}$ et de stéréofoyer $FO_{ST}$ ainsi que le concept d'orion O défini comme un ensemble de vecteurs linéairement indépendants construits sur $\mathscr{E}_{ST}$. Les déterminants de passage D ($O_R$, $O_S$) d'un orion de référence $O_R$ aux orions spécifiques $O_S$ d'un stéréoisomère spécifient sa stéréochimie.

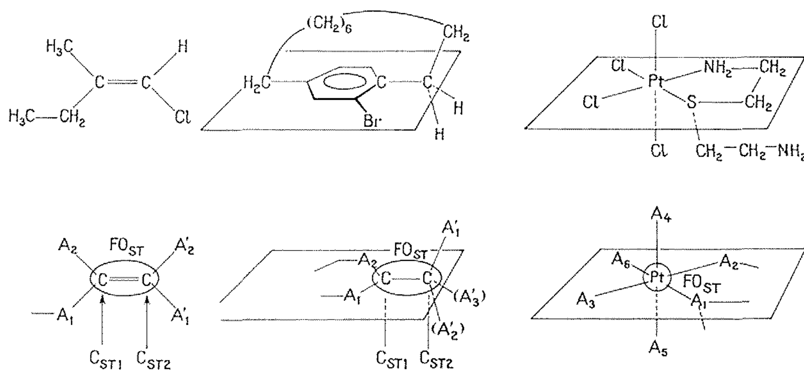



Fig. 1. — Caractéristiques d'un stéréofoyer.

(*a*) Dimension de $FO_{ST}$ = 2 car les substituants de $FO_{ST}$ déterminent un plan. Nombre de stéréocentres = 2 car les deux atomes de $FO_{ST}$ sont substitués.

Degré de $C_{ST1}$ = 2, ordre de $C_{ST1}$ = 2 car tous les substituants de $C_{ST1}$ sont différents.

*Idem* pour $C_{ST2}$.

Ordre et degré de $FO_{ST}$ = 4.

(*b*) Dimension de $FO_{ST}$ = 3 car les substituants de $FO_{ST}$ déterminent un espace volumique. Degré de $C_{ST2}$ = 3 (trois substituants dans l'environnement 1 C et 2 H). Ordre de $C_{ST2}$ = 1 car les 2 H étant identiques sont éliminés.

Degré de $FO_{ST}$ = 5.

Ordre de $FO_{ST}$ = 3.

(*c*) Dimension de $FO_{ST}$ = 3.

Nombre de stéréocentres = 1

Degré de $C_{ST}$ = 6.

Ordre de $C_{ST}$ = 2.

*Idem* pour $FO_{ST}$.

Dans cette Note, nous analysons les paramètres qui caractérisent le stéréofoyer et permettent de déterminer automatiquement le nombre des orions nécessaires à la spécification d'une stéréoforme.

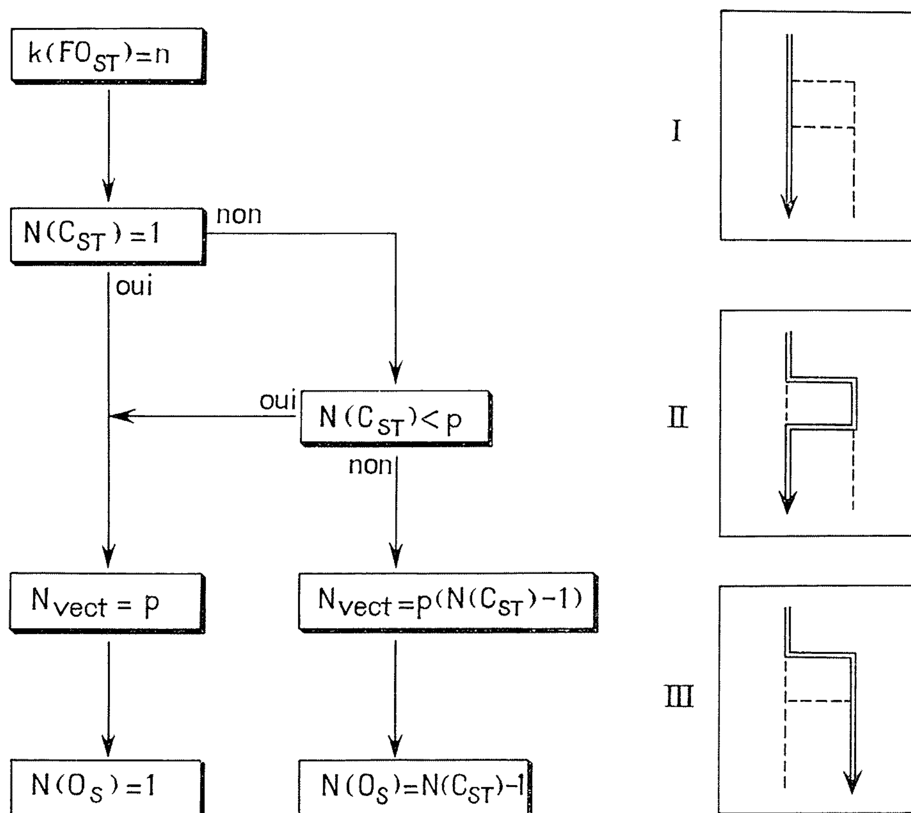



Fig. 2. — Nombre d'orions spécifiques N ($O_S$) et caractéristiques d'un stéréofoyer.
Algorithme donnant le nombre d'orions spécifiques N ($O_S$) nécessaires à la spécification d'un stéréofoyer et le nombre de vecteur $N_{vect}$ les constituants.

I. exemple : chiralité centrale N ($O_S$) = 1; II. exemple : chiralité axiale et planaire N ($O_S$) = 1; III. exemple : isomérie géométrique de la double liaison N ($O_S$) = 1, cyclitols et assimilés à *n* substituants N ($O_S$) = *n* — 1.

1. Caractéristiques d'un stéréofoyer. — La relation $FO_{ST}$ — $\mathscr{E}_{ST}$ est précisée grâce à la notion de stéréocentre $C_{ST}$ qui identifie certains atomes de $FO_{ST}$. Les caractéristiques structurales du stéréomotif « $FO_{ST}+\mathscr{E}_{ST}$ » qui traduisent surtout certaines connectivités (ordre et degré) sont présentées ici sous forme de définitions.

— *stéréocentre :* un stéréocentre ($C_{ST}$) est un atome du stéréofoyer qui est substitué dans le stéréo-environnement de ce dernier.

— *degré d'un stéréocentre d* ($C_{ST}$) *:* c'est le nombre de substituants de ce centre dans la stéréo-environnement associé au stéréofoyer auquel il appartient.

— *degré d'un stéréofoyer d* ($FO_{ST}$) *:* ce degré est égal à la somme des degrés des différents stéréocentres.

— *ordre d'un stéréocentre* K ($C_{ST}$) : cet ordre est égal au degré de ce centre diminué du nombre de substituants identiques.

— *ordre d'un stéréofoyer* K ($FO_{ST}$) : cet ordre est égal à la somme des ordres des différents stéréocentres.

En chimie organique, ordre et degré sont identiques, sauf pour certains cas de chiralité planaire, il n'en est pas de même en chimie inorganique (*fig.* 1).

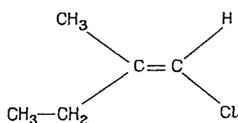
— *dimension d'un stéréofoyer* : c'est la dimension de l'espace défini par les voisins immédiats (1 D, 2 D, 3 D) du stéréofoyer ponctualisé.

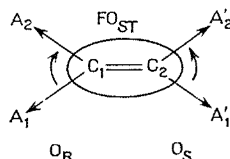
Dans la Note précédente, nous avons utilisé pour un cas de chiralité axiale, des orions dans l'espace 3 D, mais la méthode par le déterminant est valable quelque soit la dimension de l'espace, et la procédure d'assignation que nous proposons s'applique en 1 D, 2 D et 3 D.

2. NOMBRE D'ORIONS SPÉCIFIQUES N ($O_S$) ET CARACTÉRISTIQUES D'UN STÉRÉOFOYER. — Pour les types usuels de stéréofoyers [chiralité centrale, axiale et planaire (3 D), isomérie géométrique de la double liaison (2 D), isomérie 1, $n$ d'un monocycle à $2n-2$ chaînons, isomérie de jonction de cycle (1 D), stéréoisomérie des complexes de coordination à quatre, cinq ou six coordinats [(2 D) ou (3 D)], nous avons établi des procédures d'examen à l'aide des propriétés définies.

Ainsi, l'algorithme de la figure 2 caractérise le nombre d'orions spécifiques N ($O_S$) à étudier pour tous les cas énumérés. Notons qu'en dimension 1 D ou 2 D, l'un des stéréocentres porte l'orion de référence $O_R$.

Au terme de la procédure D ($O_R$, $O_S$), l'assignation débouche sur l'attribution d'un symbole H ou T [(2), (3)] selon que le déterminant D ($O_R$, $O_S$) est positif ou négatif. A titre d'exemple, nous détaillons la spécification de l'oléfine de la figure 1. L'automate de génération permet d'associer un label d'ordre total à l'ensemble des sites du stéréoenvironnement $\mathscr{E}_{ST}$ (4).




Les orions de référence $O_R$ et spécifique $O_S$ sont constitués respectivement des vecteurs $\overrightarrow{C_1A_1}$, $\overrightarrow{C_1A_2}$ et $\overrightarrow{C_2A'_1}$, $\overrightarrow{C_2A'_2}$ construits sur la forme. $\overrightarrow{C_1A_1} = -\overrightarrow{C_2A'_2}$ et $\overrightarrow{C_1A_2} = -\overrightarrow{C_2A'_1}$, le déterminant D ($O_R$, $O_S$) = − 1 et le stéréofoyer est noté T.

Avec un codage DARC où le foyer FO est Cl, ceci conduit au descripteur

$$\text{DEL} = (\text{FO})(e_B^1/\text{DST})(e_B^2)$$

soit

$$\text{DEL} = (1\,000/0/17\,\star)(1100/2:11/\text{T}:11\,\star)\,(2\,100)\,11.$$

Sans redondance d'information le Descripteur de STéréoisomérie DST s'écrit T : 11. Pour faciliter les procédures de reconnaissance automatique ou visuelle, une redondance d'information peut être introduite pour spécifier par un sigle $z_i$ le cas de stéréoisomérie traité. On aurait alors DST = $z_i$ T : 11.

La formalisation proposée au niveau de la stéréoreprésentation assure déjà une cohérence élevée des procédures d'assignation. Ces dernières peuvent être encore améliorées par des conventions de localisation des bases vectorielles $O_R$, $O_S$ sur ou en dehors des liaisons.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) J. E. Dubois, M. J. Cojan-Alliot, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 13.
(2) J. E. Dubois, M. J. Alliot et H. Viellard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1412.
(3) J. E. Dubois, M. J. Alliot et A. Panaye, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 224.
(4) J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc chim. Fr.*, 1968, p. 900, 905 et 913.

*Université de Paris VII,*
*Laboratoire de Chimie organique physique,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Stabilité des complexes iode-iodure dans le carbonate d'éthylène à* 40°C. Note (*) de MM. **Jean-Yves Cabon**, **Maurice L'Her** et **Maurice Le Demezet**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans le carbonate d'éthylène, l'iode forme avec l'iodure un complexe stable $I_3^-$ et un complexe supérieur peu stable $I_5^-$ dans les milieux riches en iode. Les constantes de stabilité de ces deux complexes à la température de 40°C ont été calculées à partir de mesures potentiométriques ($p\beta_{11} = -6{,}8$; $p\beta_{21} = -8{,}6$ à force ionique 0,1).

Dans de nombreux solvants organiques, l'iode forme avec l'iodure un complexe $I_3^-$ stable. Cependant l'existence du complexe supérieur $I_5^-$ n'a été prouvée que dans l'acétonitrile ([1]), l'hexaméthylphosphorotriamide ([2]) et le carbonate de propylène ([3]). Dans le carbonate d'éthylène, nous avons pu mettre en évidence les espèces $I_3^-$ et $I_5^-$. Les constantes de stabilité de ces complexes ont été calculées à partir de mesures potentiométriques.

Cette étude a été effectuée en utilisant du carbonate d'éthylène purifié par double distillation sous pression réduite et passage sur tamis moléculaire « Linde » 4 Å. La teneur en eau du milieu réactionnel, mesurée par la méthode de Karl-Fischer était environ 0,001 M. Les expériences ont été réalisées à la température de 40°C, en milieu perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M. Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence constituée par la demi-pile $Ag/Ag^+ClO_4^-$ 0,01 M, $Et_4N^+ClO_4^-$ 0,1 M et rapportés au système de référence ferrocène/ferricinium dont nous avons vérifié le fonctionnement réversible dans le carbonate d'éthylène ([4]); la liaison entre l'électrode de référence et la solution étudiée était assurée par une jonction liquide (perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M).

ÉTUDE VOLTAMPÉROMÉTRIQUE. — La courbe relative à l'oxydation d'une solution d'iodure de tétraéthylammonium sur platine poli présente deux vagues. Les valeurs des courants limites de diffusion sont proportionnelles à la concentration de l'iodure en solution. Les hauteurs respectives des paliers de diffusion des deux vagues sont dans un rapport deux et correspondent aux réactions suivantes :



$$3\,I^- - 2\,e^- \Leftrightarrow I_3^-,$$

et



$$2\,I_3^- - 2\,e^- \Leftrightarrow 3\,I_2,$$

Les potentiels de demi-vague correspondants sont respectivement : $E\,1/2\,(I^-/I_3^-) = +0{,}05$ V et $E\,1/2\,(I_3^-/I_2) = +0{,}41$ V pour une concentration d'iodure 0,01 M.

La réduction d'une solution d'iode correspond aux réactions électrochimiques inverses, les potentiels de demi-vague étant $E\,1/2\,(I^-/I_3^-) = -0{,}27$ V et $E\,1/2\,(I_3^-/I_2) = +0{,}36$ V pour une concentration d'iode 0,005 M.

L'analyse mathématique des courbes voltampérométriques des systèmes de l'iode montre que si le système $I_3^-/I_2$ est quasi réversible, le système $I^-/I_3^-$ est, par contre, relativement lent à l'électrode de platine poli.

*Détermination des potentiels normaux apparents des systèmes* $I^-/I_3^-$ *et* $I_3^-/I_2$. — Les potentiels d'équilibre des deux systèmes oxydo-réducteurs obéissent aux relations suivantes :

$$E_{eq} = E'^0(I^-/I_3^-)+0{,}031 \log \left\{ \frac{|I_3^-|}{|I^-|^3} \right\}$$

et

$$E_{eq} = E'^0(I_3^-/I_2)+0{,}031 \log \left\{ \frac{|I_2|^3}{|I_3^-|^2} \right\},$$

$E'^0$ $(I^-/I_3^-)$ et $E'^0$ $(I_3^-/I_2)$ sont les potentiels normaux apparents des couples considérés, à la température de 40°C et à force ionique 0,1 M. Le potentiel normal apparent du système $I_3^-/I_2$ étant supérieur au potentiel normal apparent du système $I^-/I_3^-$, il est possible de doser l'iode par une solution d'iodure, et réciproquement. De ce fait, la détermination des potentiels normaux apparents peut être effectuée par titrage potentiométrique de solutions d'iodure de tétraéthylammonium (0,01 M) par de l'iode (0,1 M) et de solutions d'iode (0,01 M) par de l'iodure de tétraéthylammonium (0,1 M).

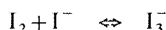
$$E'^0(I^-/I_3^-) = -(0{,}222 \pm 0{,}005)\,V$$

et

$$E'^0(I_3^-/I_2) = +(0{,}406 \pm 0{,}005)\,V.$$

La détermination des potentiels normaux apparents a également été effectuée par dilution des solutions équimoléculaires en chacun des constituants du couple oxydo-réducteur pour des concentrations comprises entre 0,005 M et 0,01 M. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux donnés par la méthode de titrage potentiométrique.

*Stabilité du complexe* $I_3^-$. — La formation du complexe triiodure a lieu suivant la réaction d'équilibre :



$$I_2 + I^- \Leftrightarrow I_3^-$$

caractérisée par la constante

$$\beta_{11} = \frac{|I_3^-|}{|I_2|.|I^-|}.$$

La constante de stabilité de $I_3^-$ est reliée aux potentiels normaux apparents des systèmes oxydo-réducteurs $I^-/I_3^-$ et $I_3^-/I_2$ par la relation :

$$p\beta_{11} = \frac{E'^0(I^-/I_3^-)-E'^0(I_3^-/I_2)}{0{,}093},$$

on en déduit donc :

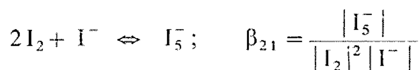
$$p\beta_{11} = -6{,}8 \pm 0{,}1 \text{ à } 40°C.$$

*Stabilité du complexe* $I_5^-$. — L'analyse mathématique des courbes de titrage potentiométrique d'une solution d'iode 0,01 M par de l'iodure de tétraéthylammonium 0,1 M nous a conduits à envisager la formation probable de l'espèce $I_5^-$ dans les milieux riches en iode. En effet, lorsque l'on admet l'existence unique de $I_3^-$ l'équation de la courbe de titrage donnée par l'expression

$$E = E'^0(I_3^-/I_2)+0{,}031 \log \left\{ \frac{|I_2|^3}{|I_3^-|^2} \right\}$$

n'est pas vérifiée au début du titrage ($0 < x < 0{,}2$). Dans ces conditions, le rapport des concentrations de l'iode et de l'iodure est élevé, ce qui favorise la formation du complexe $I_5^-$. Il faut alors tenir compte de l'intervention des deux couples oxydo-réducteurs $I_2/I_5^-$ et $I_2/I_3^-$.

La constante de l'équilibre



$$2\,I_2 + I^- \Leftrightarrow I_5^- ; \qquad \beta_{21} = \frac{|I_5^-|}{|I_2|^2\,|I^-|}$$

a été calculée point par point à partir des mesures potentiométriques du début du titrage ($0 < x < 0{,}12$) en supposant négligeables la concentration du complexe $I_5^-$ devant celle de l'iode libre ainsi que la concentration de l'iodure devant celle des autres espèces. Les calculs conduisent à une valeur de $\beta_{21}$ constante ce qui confirme l'existence du complexe $I_5^-$ dans le carbonate d'éthylène.

$$p\beta_{21} = -8{,}6 \pm 0{,}1 \text{ à } 40^0\text{C}.$$

*Stabilité des complexes iode-iodure dans différents solvants.* — Nous avons réuni dans le tableau les valeurs des constantes de stabilité des complexes iode-iodure dans quelques solvants.

TABLEAU

| Solvant . | Eau | MeOH | EtOH | DMF | DMSO | AN | NM | TMS | CP | CE 40°C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Réf. . . . . | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) | (11) | (6) | (3) | – |
| $-p\beta_{11}$. . . | 2,9 | 4,2 | 4,1 | 7,8 | 5,9 | 7,4 | 7,4 | 7,4 | 7,8 | 6,8 |
| $-p\beta_{21}$. . . | 1 | – | 1,8 | – | – | – | – | – | 9,7 | 8,6 |

Dans l'eau, la variation de température entre 25 et 40°C n'affecte que très faiblement la valeur de la constante de stabilité du complexe triiodure (5). Un comportement analogue peut être attendu dans les autres solvants considérés dans le tableau, ce qui autorise la comparaison de nos valeurs à celles obtenues à 25°C. On peut noter que le carbonate d'éthylène se classe parmi les solvants dans lesquels les complexes $I_3^-$ et $I_5^-$ sont les plus stables. La stabilité plus faible de $I_3^-$ dans les solvants protoniques résulte, en particulier, de la différence de solvatation relative des ions $I^-$ et $I_3^-$, attribuable principalement à la variation d'intensité des liaisons hydrogène. La mesure de la solubilité de l'iode et la détermination des potentiels normaux apparents des systèmes $I_3^-/I_2$ et $I^-/I_3^-$ dans les mélanges eau-carbonate d'éthylène à 40°C nous permettront d'évaluer l'importance de ces modifications de solvatation (12).

(*) Séance du 23 décembre 1974.

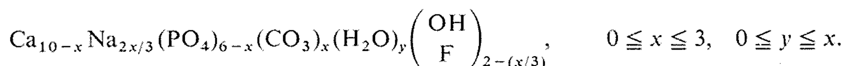
(1) A. I. Popov, R. H. Rygg et N. E. Skelly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5740.
(2) R. Alexander, E. C. Ko, Y. C. Mac et A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3703.
(3) J. Courtot-Coupez et M. L'Her, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1286.
(4) J. Y. Cabon, M. L'Her et M. Le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(5) R. W. Ramette et R. W. Sandford, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5001.
(6) R. L. Benoit, M. Guay et J. Desbarres, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1261.
(7) C. Barraque, J. Vedel et B. Tremillon, *Anal. chim. Acta*, 46, 1969, p. 263.
(8) C. Sinicki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 194.
(9) J. Courtot-Coupez et C. Madec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4626.

([10]) J. DESBARRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 502.
([11]) J. C. MARCHON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1123.
([12]) J. Y. CABON et M. L'HER, *J. Electroanal. Chem.* (à paraître).

*Laboratoire de Chimie analytique,*
*Université de Bretagne Occidentale,*
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la composition des apatites carbonatées de type* B *préparées en milieu sodé.* Note (*) de MM. **Christian Vignoles**, **Gilbert Bonel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La composition des apatites carbonatées préparées en milieu sodé, isomorphes de l'apatite stœchiométrique fluorée ou hydroxylée, est en accord avec la formule générale :



$$Ca_{10-x}Na_{2x/3}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(H_2O)_y\begin{pmatrix}OH\\F\end{pmatrix}_{2-(x/3)}, \qquad 0 \leqq x \leqq 3, \quad 0 \leqq y \leqq x.$$

On sait que l'on peut préparer des apatites de type B diversement carbonatées par coprécipitation à 100°C de phosphate et de carbonate de calcium à partir de solutions de phosphate de sodium, de carbonate de sodium et d'acétate de calcium ([1]). Ces apatites carbonatées sont isomorphes de la fluorapatite ou de l'hydroxyapatite suivant que cette

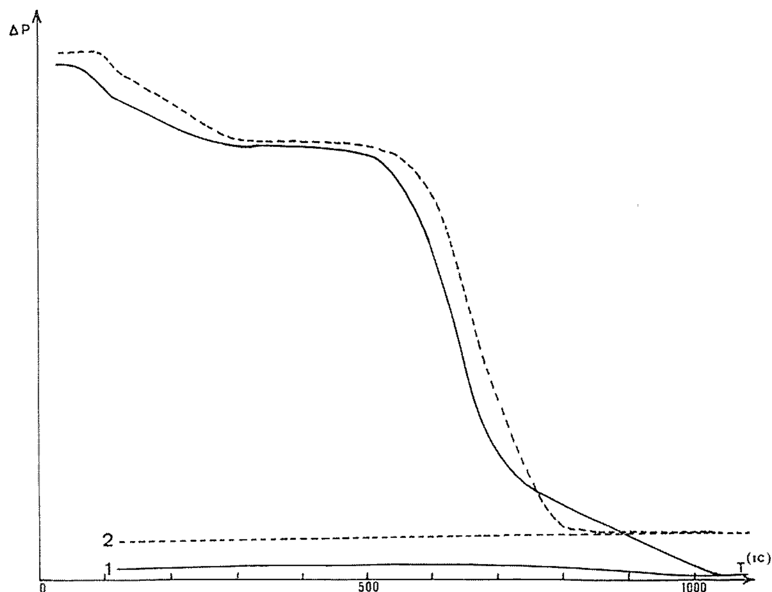
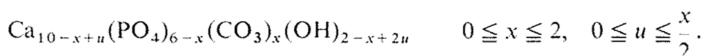



Fig. 1. — Courbes d'analyse thermogravimétrique : (1) d'une apatite hydroxylée carbonatée, (2) d'une apatite fluorée carbonatée, préparées en milieu sodé.

coprécipitation est conduite ou non en présence d'ions $F^-$. On fixe alors dans le réseau [([1]), ([3])] des quantités d'ions carbonate supérieures à celles que contiennent les apatites de type B préparées en absence d'ions alcalins ([2]), de formule générale :



$$Ca_{10-x+u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x+2u} \qquad 0 \leqq x \leqq 2, \quad 0 \leqq u \leqq \frac{x}{2}.$$

Les ions sodium semblent donc jouer un rôle dans les processus de carbonatation des apatites de type B. Nous nous proposons, dans cette Note, de confirmer le rôle de ces ions sodium.

Nous avons préparé une série d'apatites carbonatées sodées, fluorées ou hydroxylées et établi le contenu de leur maille à partir de leur analyse chimique, de la mesure de leur masse volumique et de la détermination de leurs paramètres cristallographiques.

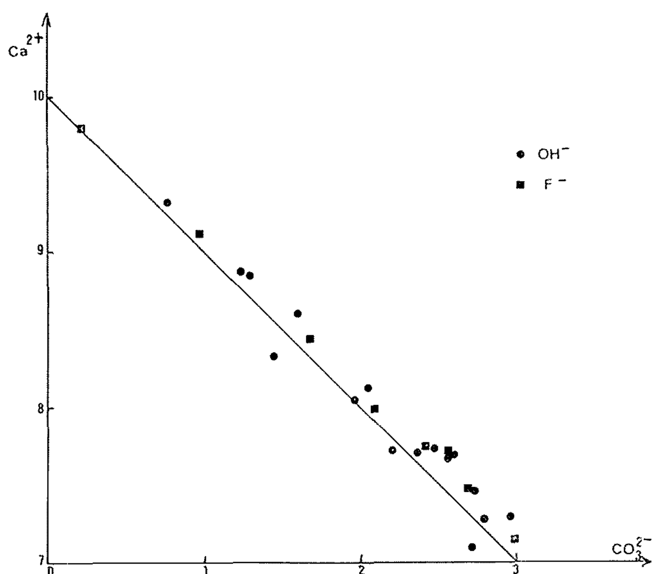



Fig. 2. — Variation du nombre d'ions calcium en fonction du nombre d'ions carbonate par maille d'apatites fluorées ou hydroxylées et chauffées à 400°C.

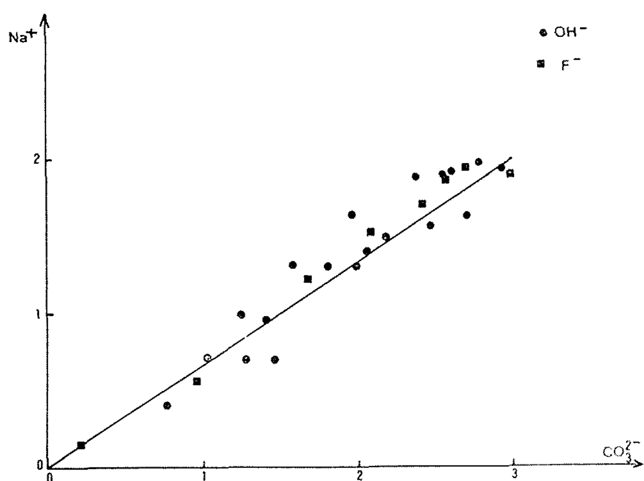



Fig. 3. — Variation du nombre d'ions sodium en fonction du nombre d'ions carbonate par maille d'apatites fluorées ou hydroxylées et chauffées à 400°C.

L'analyse thermogravimétrique préliminaire des échantillons a montré qu'ils se décomposent en deux étapes : la première étape, au cours de laquelle l'apatite perd l'eau fixée dans le réseau, intervient entre la température ordinaire et 300°C; la seconde étape qui

correspond à la décarbonatation de l'apatite se produit entre 450 et 1 000°C ([3]). Les courbes d'analyse thermogravimétrique présentent, entre ces deux pertes de poids, un palier très net (*fig.* 1). L'existence de ce palier nous a permis de réaliser l'étude d'échantillons chauffés à 400°C exempts d'eau et non décarbonatés.

A l'aide des résultats obtenus sur les apatites précipitées et chauffées à 400°C, nous avons établi la variation, en fonction du nombre d'ions carbonate par maille, du nombre d'ions calcium (*fig.* 2), sodium (*fig.* 3), fluorure et hydroxyle (*fig.* 4). Les points expérimentaux sont alignés à l'exception du cas des ions fluorure et hydroxyle : nous considérons que cette anomalie est due à la détermination approximative de la teneur de ces apatites

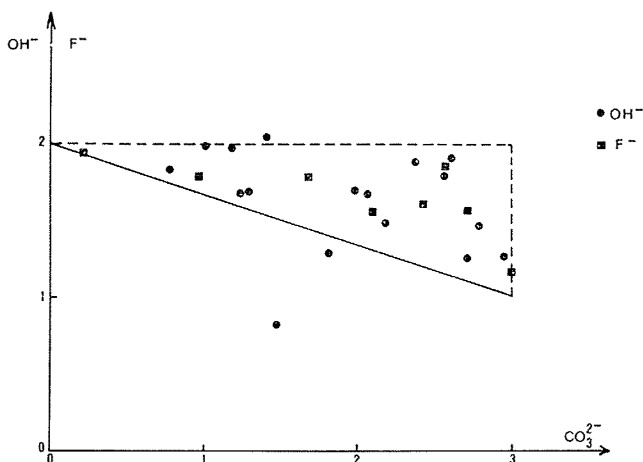
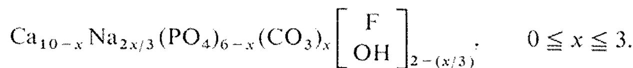



Fig. 4. — Variation du nombre d'ions hydroxyle ou d'ions fluorure en fonction du nombre d'ions carbonate par maille d'apatites fluorées ou hydroxylées et chauffées à 400°C.

en ces derniers ions obtenue par différence. Nous avons, de plus, observé que le nombre total par maille d'ions $PO_4^{3-}$ et $CO_3^{2-}$ fixés dans les sites $XO_4$ du réseau, est toujours égal à six.

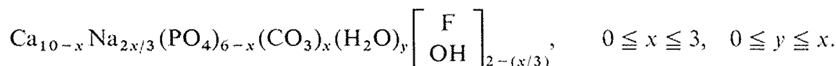
Il apparaît ainsi que les variations des divers constituants de ces apatites sont liées les unes aux autres de manière univoque et que le nombre d'ions carbonate par maille est compris entre 0 et 3. Cela nous conduit à proposer pour toutes ces apatites chauffées à 400°C, la formule générale :



$$Ca_{10-x}Na_{2x/3}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x\begin{bmatrix} F \\ OH \end{bmatrix}_{2-(x/3)}, \qquad 0 \leqq x \leqq 3.$$

Par ailleurs, l'étude de la déshydratation des apatites précipitées, entre la température ordinaire et 300°C, montre que le nombre de molécules d'eau par maille est inférieur ou égal au nombre d'ions carbonate. On peut en particulier préparer des apatites dans lesquelles le nombre de molécules d'eau est égal au nombre d'ions carbonate. Cette observation peut conduire à une relation entre la localisation des ions carbonate et des molécules d'eau. Cependant, ces recherches ne sont pas suffisamment avancées pour qu'il

soit possible de préciser ce résultat qui fera l'objet d'une publication ultérieure. La formule générale que nous sommes actuellement en mesure de proposer pour les apatites carbonatées contenant des ions sodium, est donc la suivante :



$$Ca_{10-x}Na_{2x/3}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(H_2O)_y\begin{bmatrix} F \\ OH \end{bmatrix}_{2-(x/3)}, \qquad 0 \leqq x \leqq 3, \quad 0 \leqq y \leqq x.$$

Cette formule montre que les ions sodium interviennent dans le processus de carbonatation et peuvent conduire au remplacement de 3 $PO_4^{3-}$ par 3 $CO_3^{2-}$, tandis qu'en l'absence d'ions $Na^+$, cette carbonatation est limitée au remplacement de deux ions phosphate.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) R. Z. LEGEROS, *Thèse*, Ph. D., New York University, 1967.
(2) J. C. LABARTHE, G. BONEL et G. MONTEL, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 289.
(3) C. VIGNOLES, *Thèse*, Toulouse, 1973.

*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 263,
*Institut National Polytechnique et Université Paul Sabatier*,
38, *rue des Trente-Six-Ponts*,
31078 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système bromure de tétrabutylammonium-chloroforme.* Note (*) de M[lle] **Mansourhe Abassalti**, MM. **Gérard Papin** et **Maurice Michaud**, transmise par M. Georges Champetier.

Les équilibres liquide-solide de ce système sont étudiés pour la première fois. Le diagramme met en évidence trois chloroformates avec un, deux et trois moles de chloroforme par mole d'halogénure. Le dichloroformate (1-2) était inconnu jusqu'à présent. L'examen aux rayons X est venu confirmer les résultats fournis par les équilibres de phases.

Les équilibres liquide-solide de ce système n'ont jamais fait l'objet d'une étude, mais les équilibres solide-vapeur ont été examinés par Deiters, Evans et Daniel (1) qui ont tracé l'isotherme 0°C. Ces auteurs ont ainsi montré l'existence de deux composés solides blancs : $Bu_4NBr.CHCl_3$.(1-1) et $Bu_4NBr.3CHCl_3$(1-3).

Nous avons entrepris l'étude systématique des équilibres liquide-solide de ce binaire. La différence notable des températures de fusion des composés a nécessité l'utilisation de tubes scellés (5). L'analyse thermique directe et différentielle, menée essentiellement à l'échauffement avec étude calorimétrique des phénomènes d'invariance, a conduit à l'identification des espèces chimiques. Des mesures de solubilité à la pression atmosphérique entre −5 et +35°C ont permis de dresser la branche de liquidus dans la région riche en chloroforme. Enfin l'examen radiocristallographique réalisé en fonction de la température a fourni une identification de ces composés.

Le diagramme représenté par la figure 1 groupe l'ensemble des résultats. Les compositions sont indiquées en pourcentage pondéral de chloroforme. Trois chloroformates apparaissent avec un, deux et trois moles de chloroforme par mole de bromure de tétrabutylammonium.

L'analyse thermique conduite sur l'halogénure pur fait apparaître à 91°C une transformation allotropique (2) qui se manifeste par un phénomène thermique plus important que celui de la fusion à 119,5°C [(2), (3) et (4)]. Le résultat est confirmé par l'étude radiocristallographique à température croissante de ce corps (*fig.* 2 *a*). La présence de faibles quantité d'eau produit un abaissement sensible du point de fusion; aussi le produit commercial doit-il subir avant emploi une déshydratation rigoureuse.

Dans la région riche en bromure de tétrabutylammonium, un relèvement de la température de transformation conduit à un palier péritectique à 96°C : la composition de la phase liquide est de 5,0 %. Cette élévation de température fait envisager la présence de solutions solides au voisinage du constituant pur.

Le graphique de Tammann fixe la composition de l'eutexie à +75°C et à 16,0 % de chloroforme, et situe les limites de cet invariant à 2,5 et 27,0 %. La limite gauche souligne la présence de la solution solide $\alpha$, la limite droite correspond au composé 1-1. Celui-ci possède une fusion congruente à 81°C.

Entre 27 et 62 % l'étude calorimétrique d'un accident thermique se produisant vers 49°C ne permet pas d'envisager l'existence dans cette région d'un seul et unique invariant. L'allure du graphique de Tammann en forme de quadrilatère indique qu'il est dû entre 42 et 62 % à la superposition de deux invariants péritectiques situés respectivement vers 48 et 49°C. La proximité de ces deux invariants, dont les graphiques théoriques sont repré-

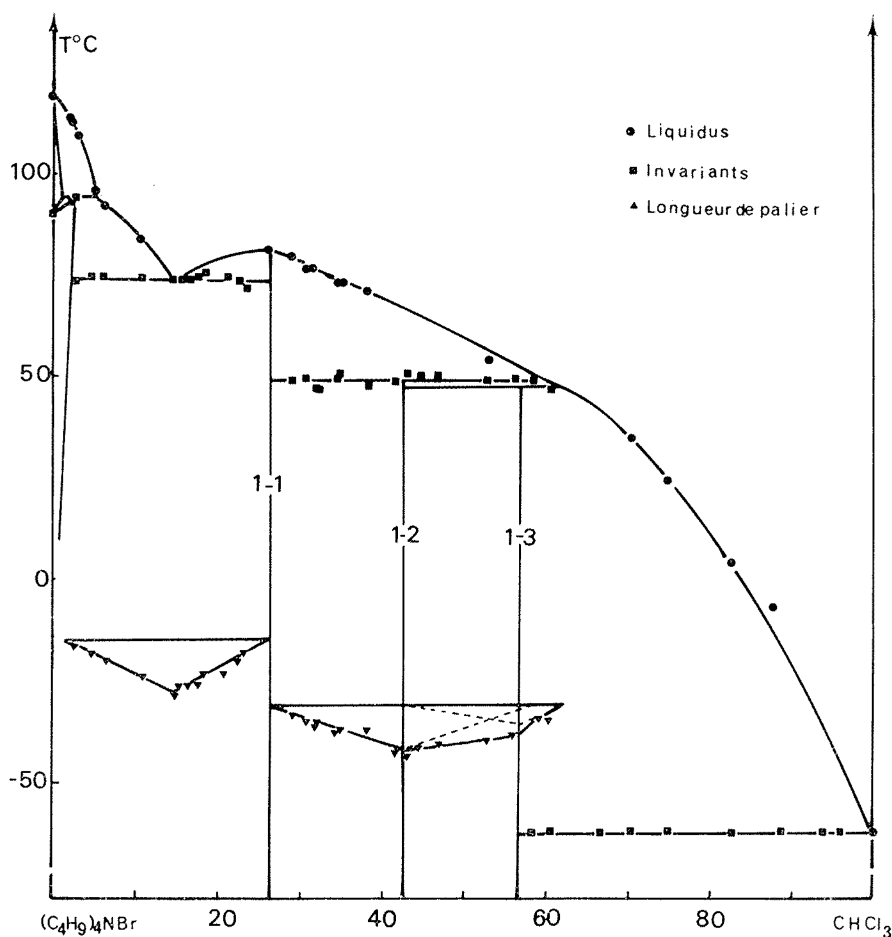


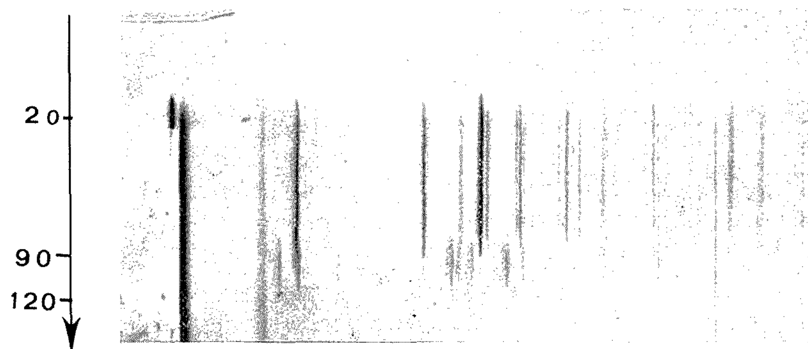

Fig. 1

sentés en pointillés par des triangles, explique qu'ils ne sont pas dédoublés par l'analyse thermique; celle-ci se contente d'intégrer ces accidents thermiques en un phénomène unique.

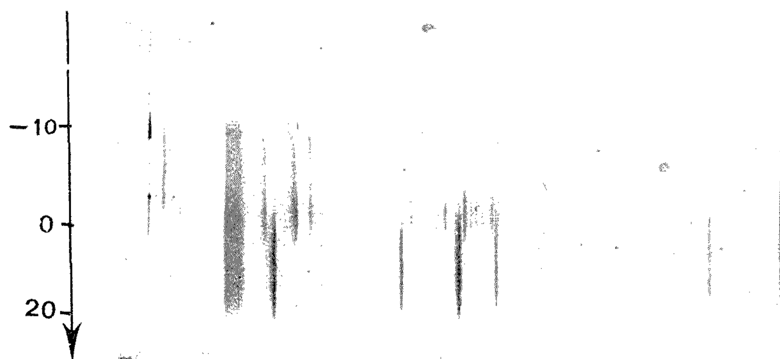
L'invariant le plus bas, à 48°C, correspond à la décomposition péritectique du composé 1-3, le second, à 49°C, à celle du 1-2.

Enfin la branche de liquidus, obtenue par des mesures de solubilité, rejoint un palier eutectique qui se manifeste à −63,5°C. L'étude calorimétrique montre que cet invariant a pour limite le composé 1-3. La température de cette eutexie étant identique à celle de la fusion du chloroforme aux erreurs de mesure près, le point eutectique se confond pratiquement avec le point de fusion du constituant pur.

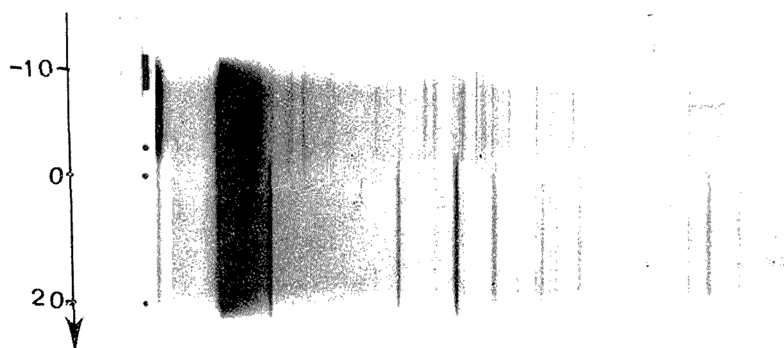
*En résumé*, le diagramme liquide-solide met en évidence trois chloroformates dont le 1-2 était encore inconnu.




2 *a*




2 *b*




2 *c*

Fig. 2. — Examen radiocristallographique.

L'étude radiocristallographique en fonction de la température a été réalisée sur des échantillons de compositions supérieures à 40 % en chloroforme en partant de températures voisines de −20°C. On observe sur chacun des diagrammes deux transformations successives qui, pour l'ensemble des résultats, mettent en évidence quatre spectres différents,

correspondant aux trois chloroformates d'une part et à l'halogénure d'autre part. Les deux spectres présentés (*fig.* 2 *b* et *c*) ont été réalisés avec les échantillons de composition 50 et 60 %; le spectre le plus bas (température la plus élevée) est celui du bromure non solvaté.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) R. Deiters, W. Evans et D. Daniel, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1615.
(2) T. Coker, J. Ambrose et G. Janz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5293.
(3) Y. Dyadin, I. Bondaryuk, I. Yakovlev, L. Kiseleva, L. Aladko et N. Blishchenko, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim. Nauk., 2, 1971, p. 7.
(4) J. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4347.
(5) M. Abassalti, *Thèse 3e cycle*, Université Paris VI, 1974.

*Laboratoire de Chimie minérale des sels,*
*Université Pierre et Marie Curie,*
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système ternaire* $NaF-ZnF_2-CrF_3$. *Le sous-ternaire* $Na_3CrF_6-NaF-NaZnF_3$. Note (*) de MM. **Maurice Samouël** et **Ariel de Kozak**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du sous-ternaire $Na_3CrF_6-NaF-NaZnF_3$ est établi par analyse thermique différentielle. Un seul invariant ternaire est caractérisé : il correspond à un eutectique $\varepsilon_1$, dont la composition : 2 % $Na_3CrF_6$-51 % NaF-47 % $NaZnF_3$ est déterminée à partir de trois coupes polythermiques.

L'étude radiocristallographique du système $NaF-ZnF_2-CrF_3$, que nous avons publiée dans une première partie [(1), (2)], a identifié quatre fluorures ternaires : $NaZnF_3$, $NaCrF_4$, $Na_5Cr_3F_{14}$, $Na_3CrF_6$ et un fluorure quaternaire T, dimorphe : $Na_{1,87}Zn_{0,90}Cr_{1,11}F_7$. Le découpage du triangle de base $NaF-ZnF_2-CrF_3$, a été effectué après caractérisation

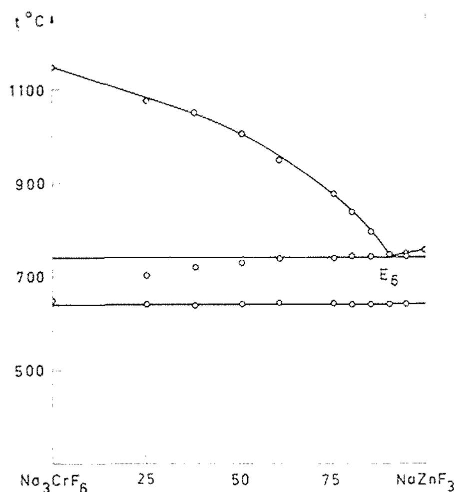



Fig. 1

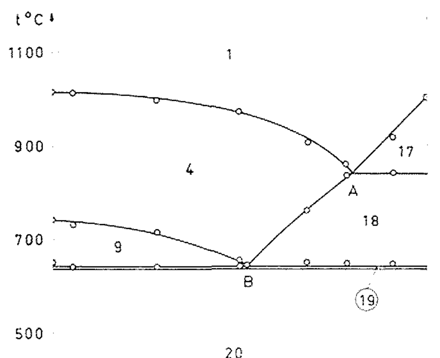



Fig. 2

Fig. 1. — Système $Na_3CrF_6-NaZnF_3$
Fig. 2. — Coupe $X_1$-NaF.

des lignes pseudo-binaires; celles-ci découpent le ternaire en sept sous-ternaires. L'étude suivante se rapporte à l'établissement par ATD du diagramme d'équilibre solide-liquide du sous-ternaire $Na_3CrF_6-NaF-NaZnF_3$.

Les binaires constitutifs du sous-ternaire $Na_3CrF_6-NaF-NaZnF_3$. — Nous avons décrit antérieurement les binaires $NaF-NaZnF_3$ et $Na_3CrF_6$-NaF [(2), (3)]. Le diagramme d'équilibre du troisième binaire : $Na_3CrF_6-NaZnF_3$, est représenté sur la figure 1. Il manifeste un eutectique $E_6$, à 740°, de composition 91 moles $NaZnF_3$ % et un palier invariant à 640° correspondant à la transformation $\alpha \leftrightarrows \beta$ de $Na_3CrF_6$. Ces trois binaires sont tous à eutectique simple et ne présentent pas de solutions solides. Le diagramme d'équilibre du sous-ternaire comporte un seul invariant eutectique ternaire $\varepsilon_1$, dont la composition est déterminée à partir des coupes $X_1$-NaF, $X_2-Na_3CrF_6$, $X_3-NaZnF_3$, effectuées suivant les hauteurs du triangle $Na_3CrF_6-NaF-NaZnF_3$ : $X_1 = 1\ Na_3CrF_6 + 1\ NaZnF_3$ ; $X_2 = 1\ NaZnF_3 + 1\ NaF$ ; $X_3 = 1\ Na_3CrF_6 + 1\ NaF$.

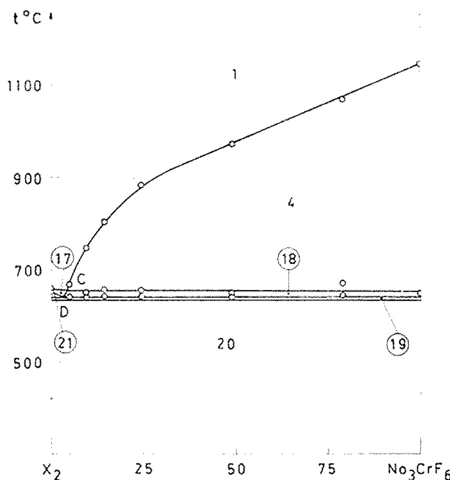



Fig. 3

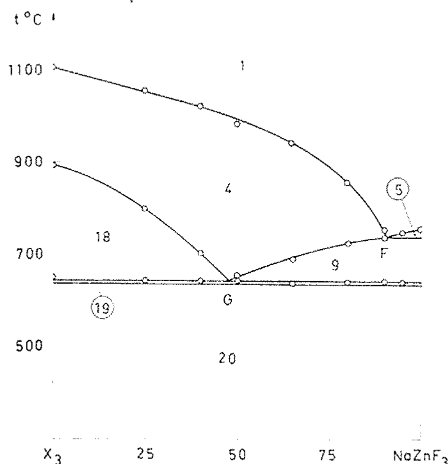



Fig. 4

Fig. 3. — Coupe $X_2$-$Na_3CrF_6$.
Fig. 4. — Coupe $X_3$-$NaZnF_3$.

Les coupes $X_1$-NaF, $X_2$-$Na_3CrF_6$ et $X_3$-$NaZnF_3$. — Elles sont représentées sur les figures 2 à 4; les compositions sont exprimées en pour-cent molaire et les phases en équilibre dans les différents domaines numérotés de 1 à 21, sont rassemblées dans le tableau I (la numérotation est la même que dans nos publications précédentes) [(1), (2)].

Ces coupes présentent toutes trois deux paliers invariants dans tout le domaine de composition; le premier à 640° : transformation $\alpha \leftrightarrows \beta$ de $Na_3CrF_6$ et le deuxième à 642°, correspondant à l'eutectique ternaire $\varepsilon_1$. Les autres caractéristiques, rassemblées dans le tableau II, permettent la représentation spatiale du diagramme d'équilibre du sous-ternaire.

Tableau I

| Domaines | Phases en équilibre | Domaines | Phases en équilibre |
|---|---|---|---|
| 1 .............. | liq | 18 .............. | liq + NaF + $\beta Na_3CrF_6$ |
| 4 .............. | liq + $\beta Na_3CrF_6$ | 19 .............. | $\beta Na_3CrF_6$ + NaF + $NaZnF_3$ |
| 5 .............. | liq + $NaZnF_3$ | 20 .............. | $\alpha Na_3CrF_6$ + NaF + $NaZnF_3$ |
| 9 .............. | liq + $\beta Na_3CrF_6$ + $NaZnF_3$ | 21 .............. | liq + $NaZnF_3$ + NaF |
| 17 .............. | liq + NaF | | |

Tableau II

| | Intersection « coupe-vallée » | | | Intersection « coupe-conodale minimale » | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Coupe $X_1$-NaF ....... | A 840° | 20 $X_1$<br>80 NaF | 16,7 $Na_3CrF_6$<br>66,7 NaF<br>16,7 $NaZnF_3$ | B 642° | 48 $X_1$<br>52 NaF | 32,4 $Na_3CrF_6$<br>35,1 NaF<br>32,4 $NaZnF_3$ |
| Coupe $X_2$-$Na_3CrF_6$ ... | C 654° | 95,5 $X_2$<br>4,5 3/1 | 2,3 $Na_3CrF_6$<br>48,8 NaF<br>48,8 $NaZnF_3$ | D 642° | 96,5 $X_2$<br>3,5 3/1 | 1,8 $Na_3CrF_6$<br>49,1 NaF<br>49,1 $NaZnF_3$ |
| Coupe $X_3$-$NaZnF_3$ .... | F 738° | 9 $X_3$<br>91 1/1 | 8,3 $Na_3CrF_6$<br>8,3 NaF<br>83,5 $NaZnF_3$ | G 642° | 52 $X_3$<br>48 1/1 | 34,2 $Na_3CrF_6$<br>34,2 NaF<br>31,6 $NaZnF_3$ |

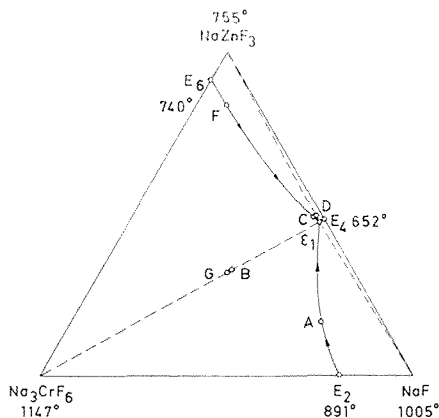


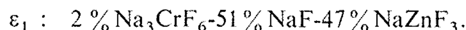

Fig. 5. — Le sous-ternaire $Na_3CrF_6$-NaF-$NaZnF_3$.

LE SOUS-TERNAIRE $Na_3CrF_6$-NaF-$NaZnF_3$. — Ce sous-ternaire (*fig.* 5) est caractérisé par l'existence d'un invariant eutectique ternaire, correspondant à la réaction :



$$\text{liq } \varepsilon_1 \overset{642^\circ}{\rightleftarrows} \beta Na_3CrF_6 + NaF + NaZnF_3.$$

La composition de la phase liquide, déterminée par l'intersection des droites $Na_3CrF_6$-G-B et $NaZnF_3$-D, est

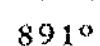
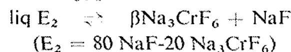


$$\varepsilon_1 : \quad 2\,\%\,Na_3CrF_6\text{-}51\,\%\,NaF\text{-}47\,\%\,NaZnF_3.$$

L'ensemble des résultats de cette étude est schématisé dans le tableau III.

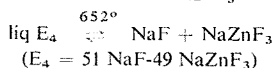
TABLEAU III

Binaire $Na_3CrF_6$-NaF

$$\text{liq } E_2 \overset{891^\circ}{\rightleftarrows} \beta Na_3CrF_6 + NaF$$

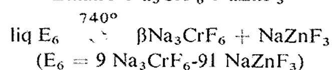
($E_2$ = 80 NaF-20 $Na_3CrF_6$)



Binaire NaF-$NaZnF_3$

$$\text{liq } E_4 \overset{652^\circ}{\rightleftarrows} NaF + NaZnF_3$$

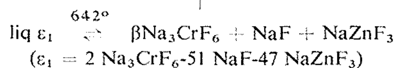
($E_4$ = 51 NaF-49 $NaZnF_3$)



Binaire $Na_3CrF_6$-$NaZnF_3$

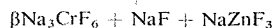
$$\text{liq } E_6 \overset{740^\circ}{\rightleftarrows} \beta Na_3CrF_6 + NaZnF_3$$

($E_6$ = 9 $Na_3CrF_6$-91 $NaZnF_3$)



$$\text{liq } \varepsilon_1 \overset{642^\circ}{\rightleftarrows} \beta Na_3CrF_6 + NaF + NaZnF_3$$

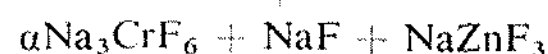
($\varepsilon_1$ = 2 $Na_3CrF_6$-51 NaF-47 $NaZnF_3$)



$\beta Na_3CrF_6 + NaF + NaZnF_3$



$$\alpha \overset{640^\circ}{\rightleftarrows} \beta$$



$\alpha Na_3CrF_6 + NaF + NaZnF_3$

(*) Séance du 23 décembre 1974.

([1]) A. de Kozak et M. Samouël, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 825.
([2]) A. de Kozak et M. Samouël, *J. Less-Common Metals*, 40, n° 2, 1975, p. 185.
([3]) A. de Kozak, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université de Paris VI, 1970 et *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 301.

*Université Pierre et Marie Curie,*
*Paris VI,*
*Laboratoire de Chimie minérale,*
*E. R. n°* 9, C. N. R. S.,
Tour 54, 4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex*-05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations du nombre de transfert ionique des oxydes* $Sm_2O_3$, $Gd_2O_3$ *et* $Dy_2O_3$ *en fonction de la température et de la pression d'oxygène.* Note (*) de M. **Yves Wilbert**, Mmes **Hélène Breuil** et **Nicole Dherbomez**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la zone de conduction de type *p*, le nombre de transfert ionique, déterminé à partir des variations isothermes de la résistance électrique des oxydes en fonction de la pression d'oxygène, est en accord avec celui défini par les mesures directes de f. é. m.

Nous avons déterminé précédemment [(1) à (3)] les variations isothermes de la résistance électrique $R_{exp}$ d'échantillons polycristallins des sesquioxydes $Sm_2O_3$, $Gd_2O_3$ et $Dy_2O_3$ en fonction de la pression d'oxygène entre 1 000 et 1 200°C. Les courbes expérimentales ont sensiblement même allure; l'oxyde passe d'une conduction de type *p* à une conduction de type *n* dans l'échelle décroissante des pressions d'oxygène. Les maximums des courbes

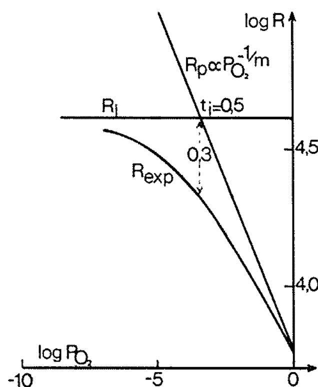



Fig. 1

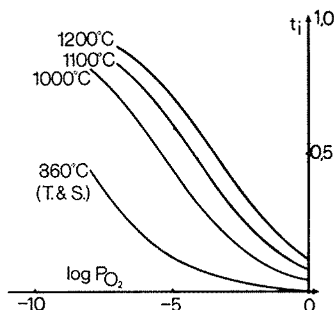



Fig. 2

Fig. 1. — Variations isothermes de $R_{exp}$, $R_p$ et $R_i$ en fonction de la pression d'oxygène (diagramme log R, log $p_{O_2}$).

Fig. 2. — Variations isothermes du nombre de transfert ionique de $Dy_2O_3$ cubique en fonction de la pression d'oxygène (diagramme $t_i$, log $p_{O_2}$).

(T. et S.). Variations à 860°C de $t_i$ calculé à partir des valeurs de la f. é. m. E déterminées par Tare et Schmalzried par la méthode des piles à électrolyte solide.

log $R_{exp} = f(\log p_{O_2})$ sont situés dans une zone de pressions d'oxygène comprises entre $10^{-6}$ et $10^{-9}$ atm.

Dans les zones de conduction de type *p*, nous avons montré que chaque courbe isotherme, représentée dans le plan $\log R - \log p_{O_2}$ (*fig.* 1), est la résultante de deux droites, l'une horizontale, l'autre généralement de pente $-1/4$, $-1/6$ ou comprise entre ces deux valeurs. La résistance expérimentale $R_{exp}$ est liée aux résistances ionique $R_i$ et électronique de type *p* $R_p$ par la relation :

$$1/R_{exp} = 1/R_i + 1/R_p,$$

avec $R_i$ égale constante a température donnée et pour $p_{O_2} > 10^{-7}$ atm et $R_p$ variant comme $p_{O_2}^{-1/m}$ avec $4 \leqq m \leqq 6$.

La résistance ionique $R_i$ est due à une concentration relativement importante, dans l'oxyde étudié, d'ions oxygène interstitiels en équilibre avec les sites oxygène vacants et de défauts ioniques introduits par des impuretés métalliques de valence différente de celle

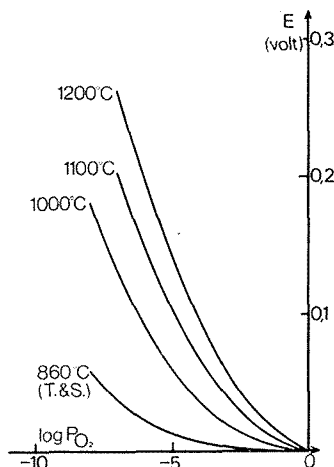



Fig. 3. — Variations isothermes de la f. é. m. E de $Dy_2O_3$ cubique en fonction de la pression d'oxygène (diagramme E, log $p_{O_2}$). (T. et S.). Variations à 860°C de E mesurée par Tare et Schmalzried.

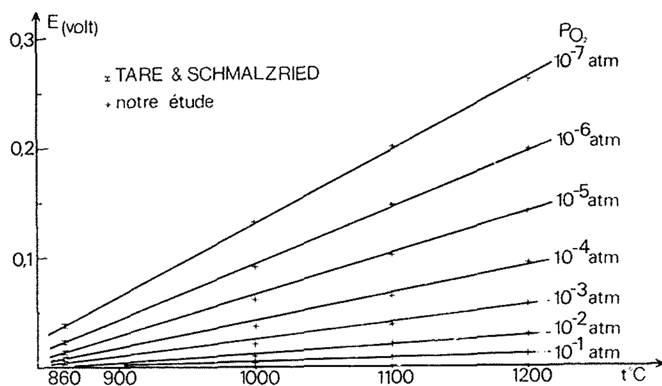



Fig. 4. — Variations, à pression d'oxygène constante, de la f. é. m. E de $Dy_2O_3$ cubique en fonction de la température (diagramme E, $t$°C).

du lanthanide oxydé (pureté 99,9 %); dans la zone de type $p$, cette résistance ionique est pratiquement indépendante de la pression d'oxygène.

La valeur de $m$ résulte de la présence dans le réseau cristallin d'oxygènes interstitiels une ou deux fois ionisés en équilibre avec l'oxygène gazeux et les autres défauts ioniques.

Les variations de $R_i$ et $R_{exp}$ définissent pour chaque pression d'oxygène du domaine de type $p$ la valeur du nombre de transfert ionique $t_i = R_{exp}/R_i$.

Les variations isothermes de $t_i$ en fonction de la pression d'oxygène, représentées dans la figure 2 pour $Dy_2O_3$, permettent par intégration graphique de calculer la f. é. m. E de la pile de concentration en oxygène correspondante :

$$O_2(1\text{ atm}),\ Pt\,|\,Ln_2O_3\,|\,Pt,\ O_2(p_{O_2}) \qquad \text{pour} \quad p_{O_2} > 10^{-8}\text{ atm},$$

avec

$$E = \frac{RT}{4F}\int_0^{\text{Log}_e p_{O_2}} t_i \, d\,\text{Log}_e p_{O_2}.$$

Nous avons comparé les variations isothermes, en fonction de la pression d'oxygène, de la f. é. m. E calculée à partir de nos résultats expérimentaux avec les mesures directes effectuées par Tare et Schmalzried ([4]), pour les oxydes $Sm_2O_3$, $Gd_2O_3$ et $Dy_2O_3$ (*fig.* 3).

La comparaison nécessite une extrapolation dans l'échelle des températures, car Tare et Schmalzried ont travaillé de 667 à 930°C, tandis que l'étude de la variation de la résistance électrique ne peut se faire qu'à des températures supérieures à 1 000°C à cause des propriétés réfractaires de ces oxydes. Cette extrapolation est facilement réalisable pour les trois oxydes si l'on représente les variations de E en fonction de la température à différentes pressions d'oxygène (*fig.* 4). Pour ces trois oxydes, la concordance des valeurs de $E = f(T, P_{O_2})$ déterminées par les deux méthodes, est excellente tant que les oxydes sont de type $p$ dominant ($p_{O_2} > 10^{-7}$).

Pour des pressions inférieures à $10^{-8}$ atm (zone de transition $p-n$), les résultats divergent. Il n'est plus possible de considérer dans cette zone la résistance ionique comme constante et le mode de décomposition précédent n'est plus applicable.

Le tableau suivant définit les propriétés électriques des trois oxydes dans la zone de type $p$ entre 1 000 et 1 200°C.

TABLEAU

| Oxyde | | $Sm_2O_3$ | $Gd_2O_3$ | $Dy_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Structure cristalline | | Monoclinique type B | Cubique type C | Cubique type C |
| $m$ ($R_p \propto p_{O_2}^{-1/m}$) (°C) | 1 000 | 6 | 5 | 4 |
| | 1 100 | 6 | 5 | 4 |
| | 1 200 (*) | – | 5 | 4 |
| log $p_{O_2}$ pour $t_i = 0,5$ (°C) | 1 000 | −4,5 | −2,6 | −5,4 |
| | 1 100 | −4,7 | −3,0 | −4,2 |
| | 1 200 (*) | – | −3,3 | −3,4 |
| $\varepsilon$ (en eV) ($R_t = R_{t0} . e^{+\varepsilon/kT}$) | | 1,28 | 1,42 | 2,28 |

(*) A 1 200°C, l'oxyde $Sm_2O_3$, non stœchiométrique dans la zone de type $p$, subit un frittage appréciable qui le rend moins réactif.

(* Séance du 23 décembre 1974.

([1]) H. Breuil, N. Dherbomez et Y. Wilbert, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1282.
([2]) N. Dherbomez, H. Breuil et Y. Wilbert, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1519.
([3]) N. Dherbomez, *Thèse*, Amiens, 1974.
([4]) V. B. Tare et H. Schmalzried, *Z. physik. Chem. Neue Folge*, 38, 1964, p. 30.

*Laboratoire de Chimie générale,*
*U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,*
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* $H_2O$-La $(NO_3)_3$-Co $(NO_3)_2$ *à* 25 *et* 40°C.
Note (*) de MM. **Guy Odent** et **Alain Venot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les isothermes à 25 et 40°C du système $H_2O$-La $(NO_3)_3$-Co $(NO_3)_2$ ont été déterminées par l'emploi des méthodes des restes et des ensembles. Les phases obtenues en équilibre avec les solutions sont les hydrates : La $(NO_3)_3$, 6 $H_2O$, Co $(NO_3)_2$, 6 $H_2O$ et $La_2Co_3(NO_3)_{12}$, 24 $H_2O$. Ce dernier est isotype du même hydrate obtenu avec le lanthane et le magnésium. Paramagnétique, sa susceptibilité magnétique présente une discontinuité à 180 K. Son spectre d'absorption infrarouge confirme que les groupements $NO_3$ sont bicoordonnés.

Les méthodes expérimentales employées ont été décrites dans une Note récente [1]. Les densités des solides ont été mesurées par la méthode picnométrique, le xylène étant le liquide de référence. L'analyse thermique différentielle utilise un appareil « Netzch ».

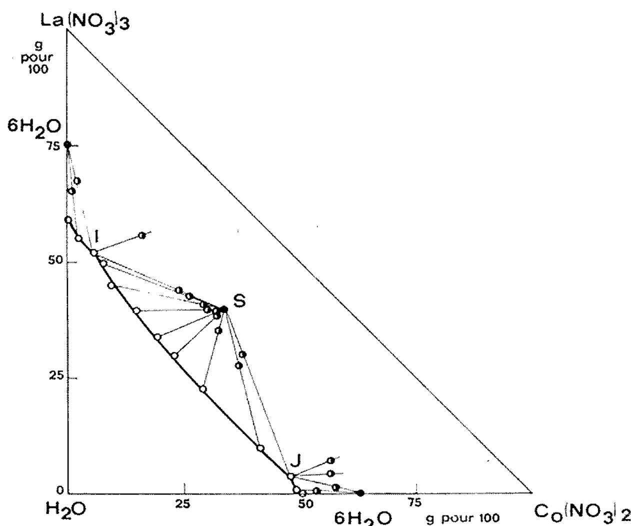



Fig. 1. — Isotherme à 25°C.

Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés avec un appareil « Perkin-Elmer » à double faisceau, linéaire en nombre d'ondes de 5 000 à 400 $cm^{-1}$ ; la technique du pastillage avec KBr étant conjointement utilisée avec la suspension dans le fluoroluble et le nujol. Les spectres de diffraction de rayons X sont obtenus avec la raie $K_\alpha$ du cuivre.

Les isothermes sont représentées sur les figures. Trois phases solides apparaissent en équilibre avec les solutions La $(NO_3)_3$, 6 $H_2O$-Co $(NO_3)_2$, 6 $H_2O$ et $La_2Co_3(NO_3)_{12}$, 24 $H_2O$ (point figuratif S).

Les solubilités des deux nitrates simples, exprimées en gramme de nitrate anhydre pour 100 grammes d'eau sont respectivement :

| | 25°C | 40°C |
|---|---|---|
| La $(NO_3)_3$ ........ | 143,06 | 160,40 |
| Co $(NO_3)_2$ ........ | 101,20 | 123,96 |

La composition des solutions doublement saturées (points I et J) est

| | I | | J | |
|---|---|---|---|---|
| | 25°C | 40°C | 25°C | 40°C |
| $La(NO_3)_3$ pour 100 g de solution... | 51,85 | 52,16 | 5,24 | 0,91 |
| $Co(NO_3)_2$ » » » ... | 5,48 | 8,72 | 47,52 | 50,11 |

La solubilité du décatétrahydrate du nitrate de lanthane et de cobalt est plus grande à 40 qu'à 25°C. Dans les deux cas elle est congruente. Le domaine d'existence de l'hexahydrate du nitrate de cobalt est considérablement réduit à 40°C.

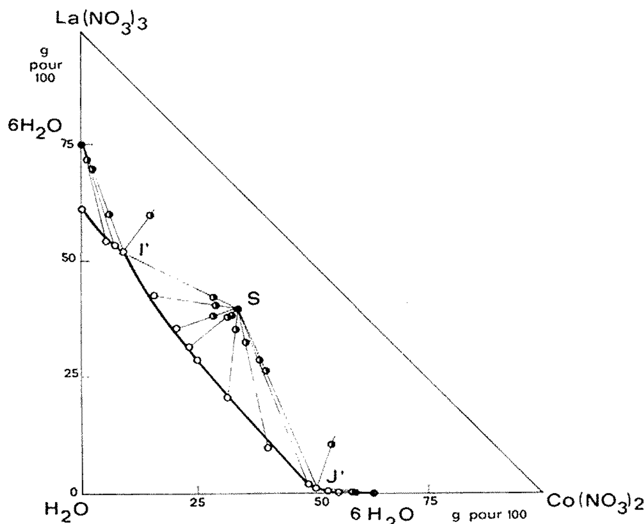



Fig. 2. — Isotherme à 40°C.

$La_2Co_3(NO_3)_3, 24H_2O$ est isotype des nitrates correspondants de La et Mg ([2]) et de Ce et Mg [([3]), ([4])] qui sont rhomboédriques, groupe d'espace R $\bar{3}$ M (166). En notation hexagonale on a :

$$a = 11{,}014\,\text{Å}, \qquad c = 34{,}66\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 3{,}147.$$

La densité est : $d_4^{25} = 2{,}11$, d'où Z = 3 et $d_X = 2{,}47$.

En notation rhomboédrique, on a :

$$a(r) = 13{,}188\,\text{Å}, \qquad \alpha(r) = 49{,}37° \text{ avec } z = 1.$$

Le tableau I donne les distances interréticulaires et leur indexation.

$La_2Co_3(NO_3)_{12}, 24H_2O$ est paramagnétique de 77 à 320 K. Mais les courbes $1/\chi = f(T)$ et $\chi = f(1/T)$ présentent une cassure pour T = 180 K. La partie rectiligne correspondant à T < 180 K donne une température de Curie $\theta_1 = -45$ K, tandis que pour l'autre partie on obtient $\theta_2 = 4$ K. Après correction du diamagnétisme des ions, on obtient :

$C_{Co(1)} = 4{,}1951$ et $\mu_1 = 5{,}79$ magnétons de Bohr pour T < 180 K;

$C_{Co(2)} = 3{,}2023$ et $\mu_2 = 5{,}06$ magnétons de Bohr pour T > 180 K.

TABLEAU I

*Distances interréticulaires de* $La_2CO_3(NO_3)_{12}$, 24 $H_2O$

| $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | *h k l* | $I/I^0$ | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | *h k l* | $I/I_0$ | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | *h k l* | $I/I_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11,5 | 11,553 | 0 0 3 | 17 | 2,494 | 2,4986 | 2 1 10 | 16 | 1,816 | 1,8176 | 1 1 18 | 7 |
| 9,18 | 9,1965 | 1 0 1 | 6 | 2,484 | 2,4856 | 2 2 6 | 33 | 1,781 | 1,7929 | 4 2 2 | 5 |
| 8,34 | 8,3563 | 0 1 2 | 40 | 2,390 | 2,3963 | 0 1 14 | 25 | 1,763 | 1,7700 | 2 2 15 | 3 |
| 6,39 | 6,4137 | 1 0 4 | 100 | 2,359 | 2,3623 | 0 4 2 | 3 | 1,746 | 1,7495 | 3 3 6 | 6 |
| 4,74 | 5,7767 | 0 0 6 | 57 | 2,327 | 2,3333 | 1 3 7 | 6 | 1,732 | 1,7446 | 4 2 5 | 2 |
| 5,59 | 5,6076 | 0 1 5 | 33 | 2,294 | 2,2991 | 4 0 4 | 10 | 1,702 | 1,7051 | 0 1 20 | 6 |
| 5,49 | 5,5070 | 1 1 0 | 48 | 2,255 | 2,2578 | 3 1 8 | 18 | 1,689 | 1,6887 | 4 1 12 | 10 |
| 4,95 | 4,9712 | 1 1 3 | 3 | 2,252 | 2,2549 | 0 4 5 | 12 | 1,689 | 1,6887 | 4 1 12 | 8 |
| 4,57 | 4,5983 | 2 0 2 | 2 | 2,169 | 2,1710 | 2 3 2 | 15 | 1,675 | 1,6760 | 1 3 16 | 11 |
| 4,38 | 4,3946 | 1 0 7 | 20 | 2,136 | 2,1379 | 3 0 12 | 18 | 1,664 | 1,6643 | 4 2 8 | 7 |
| 4,168 | 4,1782 | 2 0 4 | 42 | 2,121 | 2,1217 | 3 2 4 | 10 | 1,645 | 1,6505 | 0 0 21 | 6 |
| 3,972 | 3,9860 | 1 1 6 | 90 | 2,110 | 2,1125 | 3 0 16 | 9 | 1,641 | 1,6471 | 0 3 18 | 5 |
| 3,924 | 3,9447 | 0 1 8 | 30 | 2,102 | 2,1029 | 1 3 10 | 12 | 1,619 | 1,6288 | 2 0 20 | 4 |
| 3,837 | 3,8511 | 0 0 9 | 16 | 2,081 | 2,0815 | 4 1 0 | 10 | 1,599 | 1,5992 | 2 4 10 | 4 |
| 3,517 | 3,5296 | 1 2 2 | 5 | 2,048 | 2,0485 | 4 1 3 | 3 | 1,5897 | 1,5897 | 6 0 0 | 5 |
| 3,429 | 3,4350 | 0 2 7 | 4 | 2,039 | 2,0408 | 1 2 14 | 3 | 1,5780 | 1,5780 | 2 2 18 | 3 |
| 3,324 | 3,3286 | 2 1 4 | 27 | 2,001 | 2,0015 | 3 2 7 | 4 | 1,5618 | 1,5619 | 1 2 20 | 4 |
| 3,199 | 3,2068 | 2 0 8 | 9 | 1,991 | 1,9930 | 2 2 12 | 15 | 1,5522 | 1,5544 | 1 0 22 | 4 |
| 3,1794 | 3,1795 | 3 0 0 | 6 | 1,970 | 1,9723 | 0 2 16 | 20 | 1,5498 | 1,5496 | 0 4 17 | 7 |
| 3,148 | 3,1509 | 1 1 9 | 4 | 1,958 | 1,9646 | 4 0 10 | 30 | 1,5381 | 1,5358 | 5 1 10 | 5 |
| 3,056 | 3,0655 | 3 0 3 | 3 | 1,954 | 1,9582 | 4 1 6 | 28 | 1,5283 | 1,5295 | 3 4 5 | 4 |
| 2,912 | 2,9145 | 2 1 7 | 15 | 1,947 | 1,9533 | 2 3 8 | 10 | 1,4299 | 1,4959 | 0 2 22 | 6 |
| 2,976 | 2,8038 | 0 2 10 | 17 | 1,922 | 1,9256 | 0 0 18 | 8 | 1,4741 | 1,4766 | 5 2 6 | 4 |
| 2,779 | 2,7854 | 3 0 6 | 8 | 1,872 | 1,8747 | 2 0 17 | 3 | 1,4422 | 1,4436 | 2 1 22 | 3 |
| 2,767 | 2,7712 | 1 2 8 | 22 | 1,854 | 1,8568 | 2 1 16 | 22 | 1,4089 | 1,4088 | 1 5 14 | 2 |
| 2,616 | 2,6152 | 1 3 2 | 20 | 1,850 | 1,8503 | 3 2 10 | 15 | 1,3853 | 1,3856 | 2 4 16 | 3 |
| 2,554 | 2,5579 | 1 1 12 | 23 | 1,836 | 1,8357 | 3 3 0 | 8 | 1,3503 | 1,3502 | 5 2 12 | 6 |
| 2,531 | 2,5302 | 1 3 4 | 18 | 1,831 | 1,8311 | 4 1 9 | 5 | 1,3435 | 1,3461 | 7 0 4 | 11 |

Une série d'analyses thermiques différentielles effectuées de la température de l'azote liquide à 30°C, avec différentes vitesses de chauffe, n'a pas permis de mettre en évidence d'effet thermique correspondant à la cassure de la courbe de susceptibilité magnétique.

Le tableau II donne les fréquences d'absorption infrarouge et leur attribution faite avec les mêmes critères employés pour les hexa et pentahydrates des nitrates simples de lanthanides ([5]). Comme le laisse prévoir la structure cristalline ([4]) les vibrations du groupement $NO_3$ correspondent bien à celles d'un groupement bicoordonné, ce qui confirme les données citées pour $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}$, 24$H_2O$ ([6]). L'ensemble des bandes correspondant

TABLEAU II

*Absorption infrarouge de* $La_2Co_3(NO_3)_{12}$, 24 $H_2O$

| $\nu_3$ | $\nu_6$ | $\nu_2$ | $\nu_1$ | $\nu_4$ | $\nu_2 H_2O$ | $\nu_2 + \nu_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 738 f | 807 m | 1 040 F | 1 302 F | 1 450 TF | 1 618 f | 1 770 f | 3 350 |
| 744 m | 816 m | 1 054 m | 1 322 TF | 1 480 TF | – | – | – |
| 752 m | 330 m | | 1 538 TF | – | – | – | – |

à ce groupement sont soit dédoublées, soit détriplées, ce qui indique une forte intervention de l'environnement. Par ailleurs, la technique de deutération a permis, dans le cas du nitrate de cérium et de magnésium, d'attribuer sans équivoque la bande à 1 640 $cm^{-1}$ au mode de vibration de déformation de l'angle de valence de $H_2O$ ([7]). Nous retrouvons cette bande à 1 618 $cm^{-1}$ et renforçons ainsi les preuves de l'attribution de cette bande dans les hydrates des nitrates simples de lanthanides ([5]). La différence $\nu_4 - \nu_1$ est voisine de 160 $cm^{-1}$, donc analogue à celle rencontrée dans le cas des nitrates simples de lanthanides ([5]); le caractère covalent des deux types de nitrates est donc du même ordre.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

([1]) G. Odent et M. H. Duperray, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 461.
([2]) Fiche A. S. T. M. 12-761.
([3]) Fiche A. S. T. M. 11-684.
([4]) A. Zaklin, J. D. Forrester et D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2881.
([5]) G. Odent, E. Charetteur et M. H. Duperray, *Rev. Chim. min.* (sous presse).
([6]) C. C. Addison, D. W. Amos et D. Sutton, résultats non publiés cités dans : C. C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork et C. D. Garner, *Quant. Rev. Chem. Soc.*, 25, 1971, p. 289.
([7]) M. Deleplanque, A. Kahane et A. Serra, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 52.

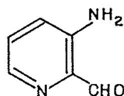
*Université Pierre-et-Marie-Curie,*
*Laboratoire de Chimie minérale,*
2, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex*-05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de naphthyridines*-1.5 *et* 1.7. Note (*) de MM. **André Decormeille**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Henri Normant.

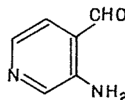
La synthèse des amino-3 picolinaldéhyde et amino-3 isonicotinaldéhyde est effectuée à partir des amino pyridines carboxylate de méthyle correspondantes. Des naphthyridines-1.5 et 1.7 disubstituées sont obtenues par condensation de ces aldéhydes avec des composés à méthylène activé par des fonctions ester, cétone ou nitrile.

Les amino-2 et amino-4 nicotinaldéhydes ont été obtenus par Oakes, Pascoe, Rydon ([1]) et Albert, Reich ([2]) à partir des amino hydrazides correspondants par deux méthodes différentes. Leurs tentatives de préparation de l'amino-3 picolinaldéhyde se sont révélées vaines dans les deux cas [([1]), ([2])].

Nous avons synthétisé les amino-3 picolinaldéhyde et isonicotinaldéhyde par réduction des amino-3 pyridine carboxylate de méthyle-2 et amino-3 pyridine carboxylate de méthyle-4 avec un rendement de l'ordre de 80 %.




I : F=134°C




II : F=92°C

I : Spectre de RMN ($CD_3OD$, δ/TMS) : $H_4$ : 7,26; $H_5$ : 7,26; $H_6$ : 7,95; H (CHO) : 9,95.

*Analyse :* Calculé %, C 59,01; H 4,95; N 22,94; trouvé %, C 58,6; H 4,9; N 22,8.

II : Spectre de RMN ($CD_3OD$, δ/TMS) : $H_2$ : 8,20; $H_5$ : 7,50; $H_6$ : 7,88; H (CHO) : 9,92.

*Analyse :* Calculé %, C 59,01; H 4,95; N 22,94; trouvé %, C 58,8; H 4,8; N 22,9.

Les amino aldéhydes de la pyridine sont des bases intéressantes pour la synthèse de naphthyridines-1, X disubstituées. Par application de la réaction de Friedlander à l'amino-2 nicotinaldéhyde, Hawes et Wibberley [([3]), ([4])] ont obtenu des naphthyridines-1.8. Cette même réaction a permis à Hawes et Gorecki [([5]), ([6]), ([7])] de préparer des naphthyridines-1.6 à partir de l'amino-4 nicotinaldéhyde.

Les amino-3 picolinaldéhyde et isonicotinaldéhyde I et II sont condensés avec des composés comportant un méthylène activé par des fonctions ester ou cétone. Nous obtenons ainsi des naphthyridines-1.5 et 1.7.

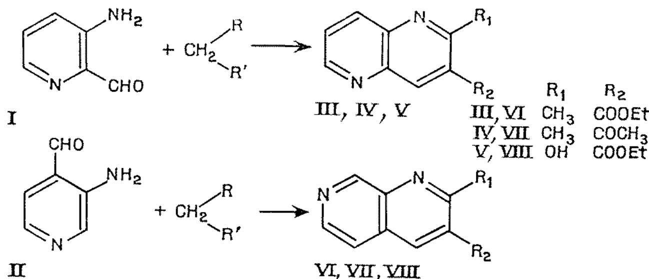


TABLEAU I

| | Solvant | $H_4$ | $H_6$ | $H_7$ | $H_8$ | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| III | $CDCl_3$, δ/TMS | 9,25 | 9,32 | 7,65 | 8,33 | 3,00 | $CH_2$ : 4,47<br>$CH_3$ : 1,46 |
| IV | $CDCl_3$, δ/TMS | 9,00 | 9,30 | 7,70 | 8,32 | 2,92 | 2,74 |
| V | DMSO, δ/DMSO | 5,78 | 5,98 | 5,12 | 5,12 | - | $CH_3$ : —1,22<br>$CH_2$ : 1,98 |

| | | $H_4$ | $H_5$ | $H_6$ | $H_8$ | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| VI | $CDCl_3$, δ/TMS | 8,62 | 7,63 | 8,58 | 9,42 | 2,99 | $CH_2$ : 4,48<br>$CH_3$ : 1,47 |
| VII | $CDCl_3$, δ/TMS | 8,37 | 7,67 | 8,62 | 9,43 | 2,88 | 2,71 |
| VIII | DMSO, δ/DMSO | 5,85 | 5,82 | 5,19 | 6,15 | - | $CH_2$ : 1,77<br>$CH_3$ : —1,25 |

Le dérivé II réagit également avec des composés ayant un méthylène activé par une ou deux fonctions nitrile. Par contre la condensation de ces composés à méthylène activé avec le dérivé I ne conduit pas à des naphthyridines-1.5 mais à des produits de masses moléculaires élevées.

| | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|
| IX | $NH_2$ | CN |
| X | OH | CN |
| XI | $NH_2$ | $CONH_2$ |

TABLEAU II

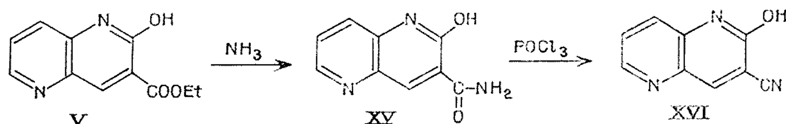
| | Solvant | $H_4$ | $H_5$ | $H_6$ | $H_8$ |
|---|---|---|---|---|---|
| IX | DMSO, δ/DMSO | 6,22 | 5,08 | 5,78 | 6,37 |
| X | DMSO, δ/DMSO | 6,22 | 5,17 | 5,90 | 6,30 |
| XI | DMSO, δ/DMSO | 5,93 | 5,07 | 5,75 | 6,35 |

Les naphthyridines-1.5 disubstituées, isomères des composés X et XI, ont été synthetisées à partir de l'hydroxy-2 naphthyridine-1.5 carboxylate d'éthyle-3 V. L'action de l'oxychlorure de phosphore sur le dérivé V conduit à la chloro-2 naphthyridine-1.5 carboxylate d'éthyle-3 XII. L'ammoniaque à 20°C réagit sur le composé XII pour donner la chloro-2 naphthyridine-1.5 carboxamide-3 XIII. Le dernier dérivé XIII et l'ammoniaque portés à 140°C permettent de synthétiser l'amino-2 naphthyridine-1.5 carboxamide-3 XIV.

TABLEAU III

| | Solvant | $H_4$ | $H_6$ | $H_7$ | $H_8$ |
|---|---|---|---|---|---|
| XII | DMSO, δ/DMSO | 6,25 | 6,55 | 5,37 | 5,88 |
| XIII | DMSO, δ/DMSO | 5,97 | 6,57 | 5,33 | 5,85 |
| XIV | DMSO, δ/DMSO | 6,03 | 6,03 | 5,00 | 5,33 |

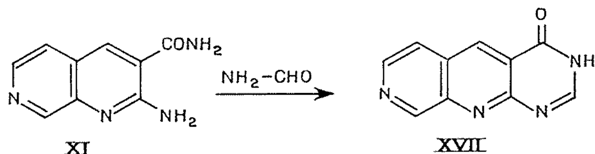
L'ammoniaque réagit à 20°C sur le dérivé V pour donner l'hydroxy-2 naphthyridine-1.5 carboxamide-3 XV. Une déshydratation de ce composé par l'oxychlorure de phosphore à 60°C conduit à l'hydroxy-2 cyano-3 naphthyridine-1.5 XVI.




XV : Spectre de RMN (DMSO, δ/DMSO) : $H_4$ : 6,07; $H_6$ : 6,13; $H_7$ : 5,10; $H_8$ : 5,43.

XVI : Spectre de RMN (DMSO, δ/DMSO) : $H_4$ : 6,23; $H_6$ : 6,18; $H_7$ : 5,25; $H_8$ : 5,63.

Nous avons également synthétisé un nouveau squelette hétérocyclique à partir de l'amino-2 naphthyridine-1.7 carboxamide-3 XI. Ce composé porté au reflux dans le formamide donne l'oxo-4 dihydro-3.4 pyrimidino [4,5-*b*] naphthyridine-1.7.




XVII : *Analyse :* Calculé %, C 60,61; H 3,05; N 28,27; trouvé %, C 60,4; H 2,9; N 27,2.

(*) Séance du 9 septembre 1974.


(1) V. OAKES, R. PASCOE et H. N. RYDON, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1045.

(2) A. ALBERT et F. REICH, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1370.

(3) E. M. HAWES et D. G. WIBBERLEY, *J. Chem. Soc.*, C, 1966, p. 315.

(4) E. M. HAWES et D. G. WIBBERLEY, *J. Chem. Soc.*, C, 1967, p. 1564.

(5) E. M. HAWES et D. K. J. GORECKI, *J. Het. Chem.*, 1972, p. 703.

(6) E. M. HAWES et D. K. J. GORECKI, *J. Med. Chem.*, 16, 1973, p. 849.

(7) E. M. HAWES et D. K. J. GORECKI, *J. Het. Chem.*, 1974, p. 151.



*Laboratoire de Chimie organique,*
*Institut National Supérieur*
*de Chimie industrielle*
*de Rouen*
*et Institut scientifique*
*de Haute-Normandie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvel aspect de la décomposition aprotique des amines azaaromatiques en présence de nitrite d'isoamyle.* Note (*) de MM. **Gaston Vernin, Henri J. M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Henri Normant.

La décomposition aprotique de l'amino-2 pyridine et de ses dérivés substitués (Cl-5, Me-3, Me-4, Me-6), de l'amino-2 pyrazine et de l'amino-2 pyrimidine dans les solvants aromatiques ou hétéroaromatiques en présence de nitrite d'alkyle conduit, en plus des produits de substitution homolytique normalement attendus, à des quantités plus ou moins importantes de produits secondaires identifiés par couplage CPV/SM comme des éthers oxydes hétérocycliques symétriques correspondants. Un mécanisme de la formation de ces composés est proposé.

Lors d'une précédente étude sur la décomposition aprotique de l'aniline en présence de nitrite d'isoamyle dans les substrats aromatiques et hétéroaromatiques, nous avions mis en évidence de nombreux produits secondaires (parmi lesquels la biphénylamine, les *o*- et *p*-aminobiphényles) provenant de la décomposition thermique du diazoaminobenzène, intermédiaire réactionnel [1].

Cette étude, étendue par la suite à des amines azaaromatiques, a permis de montrer que la nature des produits secondaires observés dans ces réactions était différente de celle observée précédemment en série aromatique. Ce sont ces résultats que nous donnons ici.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — La décomposition à 70-80°C des amines azaaromatiques ($5.10^{-3}$ mole) **1** à **3**, en présence de nitrite d'isoamyle ($10^{-2}$ mole) dans différents substrats aromatiques ou hétéroaromatiques en excès ($10^{-1}$ mole) conduit en plus des

TABLEAU I

*Proportions, relatives aux produits de substitution homolytique, des produits secondaires observés par décomposition aprotique des amines azaaromatiques dans les substrats aromatiques et hétéroaromatiques à 70-80°C*

| Amines | Substrats | (%) ([a]) |
|---|---|---|
| Amino-2 pyridine ([b]) | Benzène | 60 |
| | Thiophène | 60 |
| | Benzène-thiophène (1 : 1) | 55 |
| | Benzène-Mésitylène (1 : 1) | 30 |
| | Benzène-*p*-*i*Pr toluène (1 : 1) | 27 |
| | Benzène-Nitrobenzène (1 : 1) | 20 |
| Amino-2 méthyl-3 pyridine | Benzène-Thiophène (1 : 1) | 100 |
| Amino-2 méthyl-4 pyridine | Benzène-Thiophène (1 : 1) | 50 |
| Amino-2 méthyl-6 pyridine | Benzène-Thiophène (1 : 1) | 60 |
| Amino-2 chloro-5 pyridine | Benzène-Thiophène (1 : 1) | 24 |
| Amino-2 pyrimidine | Benzène-Thiophène (1 : 1) | 30 |
| Amino-2 pyrazine | Benzène-Thiophène (1 : 1) | 26 |

([a]) Par rapport aux hétérocycles arylés et hétéroarylés.

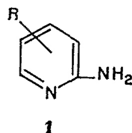
Les analyses ont été effectuées en CPV sur des colonnes de « Carbowax » 20 M, d' « Apiézon » L (KOH 3 %) et de PMPE entre 160 et 200°C.

([b]) On a mis en évidence dans ce cas, trois produits dont les volumes de rétention relatifs au diphényle, sur « Carbowax » 20 M à 190°C, sont respectivement 3,3, 4,0 et 4,6.

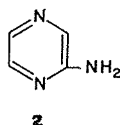
Le produit le plus abondant ($\alpha_r = 3,3$) correspond à l'éther oxyde.

Sur « Apiézon » L à 160°C, les deux produits précédents à $\alpha_r = 3,3$ et 4,0 ne sont pas séparés.

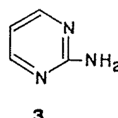
hétéroarylés correspondants, à des produits secondaires dont les proportions, relatives aux produits de substitution, sont rassemblées dans le tableau I.



**1**



**2**



**3**

Avec dans **1** et **6** :

R = Me-3 (*a*),
= Me-4 (*b*),
= Cl-5 (*c*),
= Me-6 (*d*).

La structure de ces produits (*cf.* tableau II) a pu être déterminée par couplage CPV/SM.

TABLEAU II

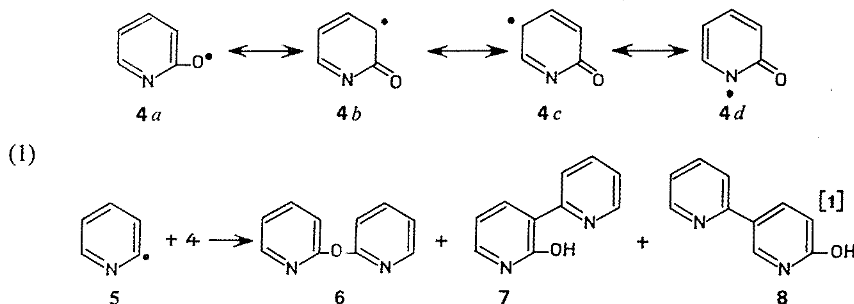
*Spectres de masse des éthers oxyde hétérocycliques.*
*Principaux fragments et intensité relative* (I %) ([a]).

| | |
|---|---|
| **6** | 173 (12), **172** (100), 171 (28), 155 (35), 154 ($M^+-CO$ = 40), 144 (17), 143 (8), 131 (6), 118 (36), 117 (8), 96 (5), 95 (10), 94 (4), 86 (10), 79 (40), 78 (40), 67 (8), 52 (16), 51 (32), 39 (12). |
| **6** *a* | 201 (15), **200** (100), 199 (90), 185 (50), 183 (35), 169 (10), 168 (20), 110 (20), 109 (40), 108 (20), 80 (35), 53 (30). |
| **6** *b* | 201 (15), **200** (100), 199 (70), 185 (traces), 172 (12,5), 171 ($M^+-H-CO$ = 20), 138 (8), 132 (32), 131 (6), 109 (25), 100 (10), 93 (55), 92 (20), 80 (25), 71 (traces), 65 (40), 53 (10), 52 (10), 51 (9), 39 (20). |
| **6** *c* | **242** (50), **240** (75), 214 (traces), 212 (traces), 207 ($M^+-Cl$ = 37,5), 205 ($M^+-Cl$ = 100), 179 ($M^+-Cl-CO$ = 8), 177 ($M^+-Cl-CO$ = 15), 170 (30), 142 (15), 115 (traces), 114 (10), 113 (10), 112 (30), 111 (traces), 85 (8), 76 (60), 73 (20), 64, 51, 50, 39. |
| **15** | 175 (12), **174** (100), 173 (21), 156 ($M^+-CO$ = 21), 146 (14), 120, 119, 118, 81, 79, etc. |
| **16** | 175 (10), **174** (100), 173 (14), 156 ($M^+-CO$ = 40), 146 (12), 120, 119, 118, 81 et 79. |

([a]) Les pics moléculaires sont en gras, ces spectres ont été enregistrés sur un spectromètre de masse « Varian Mat » 111, dans les conditions indiquées dans la référence ([4]).

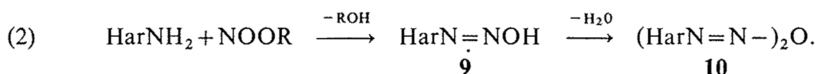
Ces composés sont, en général, accompagnés de dérivés hydroxylés qui résulteraient, dans le cas de l'amino-2 pyridine par exemple, à la recombinaison en cage des radicaux pyridyl-2 avec les radicaux pyridyl-oxy-2 **4** *a* à **4** *d* selon l'équation (1).

(1)



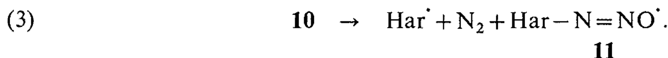

Le mécanisme de cette réaction serait donc semblable à celui postulé par Rüchard et coll. ([2]) pour la décomposition des sels d'aryldiazonium.

L'action du nitrite sur l'amine azaaromatique conduit au diazohydroxyde **9** qui se dimérise pour donner le diazoanhydride **10** :



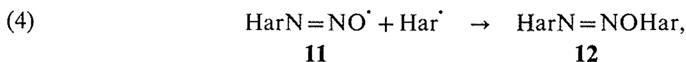
(2) $$\mathrm{HarNH_2 + NOOR \xrightarrow{-ROH} \underset{\mathbf{9}}{HarN{=}NOH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\mathbf{10}}{(HarN{=}N-)_2O}}.$$

La décomposition de ce dernier libère des radicaux hététoaryldiazoxy **11** selon l'équation (3) :



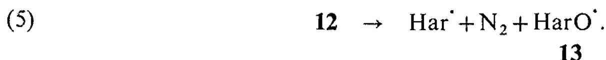
(3) $$\mathbf{10} \rightarrow \mathrm{Har^{\bullet} + N_2 + \underset{\mathbf{11}}{Har-N{=}NO^{\bullet}}}.$$

La recombinaison en cage de ces radicaux conduirait alors au diazoéther **12** selon l'équation (4) :



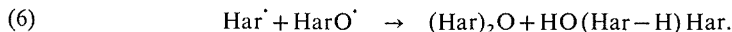
(4) $$\mathrm{\underset{\mathbf{11}}{HarN{=}NO^{\bullet}} + Har^{\bullet} \rightarrow \underset{\mathbf{12}}{HarN{=}NOHar}},$$

dont la décomposition libère les radicaux $Har^{\bullet}$ et $HarO^{\bullet}$ :



(5) $$\mathbf{12} \rightarrow \mathrm{Har^{\bullet} + N_2 + \underset{\mathbf{13}}{HarO^{\bullet}}}.$$

La recombinaison en cage de ces radicaux conduit aux produits secondaires observés **6** à **8** dans le cas de l'amino-2 pyridine,



(6) $$\mathrm{Har^{\bullet} + HarO^{\bullet} \rightarrow (Har)_2O + HO(Har-H)Har}.$$

Quant aux radicaux hétéroaryle qui ont pu s'échapper de la cage de solvant, ils se substituent homolytiquement sur le substrat aromatique et hétéroaromatique, selon l'équation (7), les radicaux diazoxy **11** jouent le rôle d'oxydant des complexes intermédiaires σ,



(7) $$\mathrm{Har^{\bullet} + HarH \rightarrow [HarArH]^{\bullet} \xrightarrow{\mathbf{11}} HarAr + \mathbf{9}},$$

Une autre réaction secondaire possible est l'arrachement d'atomes d'hydrogène du milieu réactionnel par les radicaux hététoaryloxy selon l'équation (8),



$$\text{(8)} \qquad \text{HarO}^{\bullet} + [\text{H}] \rightarrow \underset{\mathbf{14}}{\text{HarOH}}.$$

Les hétérocycles hydroxylés correspondants ont effectivement été mis en évidence par CPV/SM dans ces réactions.

Ces résultats sont tout à fait analogues à ceux observés lors de la décomposition du sel de diazonium du chlorhydrate d'aniline ([3]) (phénol, oxyde de biphényle et hydroxybiphényles isomères). Cependant, ce mécanisme n'est pas généralisable à toutes les amines hétéroaromatiques car des produits de ce type n'ont pas encore pu être identifiés avec l'amino-3 pyridine, l'amino-2 thiazole et les amino-5 isoxazole et isothiazole.

Le Professeur A. Maquestiau de l'Université de Mons (Belgique) a fourni l'interprétation de certains, spectres de masse.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

([1]) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1079.

([2]) C. Ruchard et B. Freudenberg, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3623; C. Rüchard et E. Merz *Ibid.*, 1964, p. 2431.

([3]) L. Friedman et J. F. Chlebowski, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1633.

([4]) G. Vernin et J. Metzger, *J. Chim. Phys.*, 6, 1974, p. 865.

*Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille,*
*Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,*
*Laboratoire de Chimie organique A,*
*associé au C. N. R. S.,*
L. A. 126,
*rue Henri-Poincaré,*
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de redistribution des coordinats cyclopentadiényle dans la série des dichlorures de titanocène substitués.* Note (*) de MM. **Alain Dormond**, **Ou-Khan** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

Pour tenter de déceler le mécanisme de l'échange des coordinats cyclopentadiényle dans la réaction qui oppose un dichlorure de titanocène au dérivé lithien d'un autre cyclopentadiényle, on étudie les produits de redistribution formés dans divers cas caractéristiques.

Nous avons précédemment signalé ([1]) que l'action des organolithiens dérivés des fulvènes sur le dichlorure de titanocène s'accompagne d'un échange des coordinats π-liés.

Cet échange peut se faire soit directement au niveau de la liaison π, soit plus vraisemblablement, par l'intermédiaire de composés du type $(h^5\text{-Cp})_2\text{Ti}\,(h^1\text{-Cp}')_2$. Une fluctuation du type σ, π analogue à celle décelée par RMN ([2]) sur l'espèce $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\,(h^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ entraînerait alors une redistribution et l'action ultime de HCl éliminerait en fin de réaction les deux groupes σ-liés.

Nous avions également noté que le pourcentage de l'échange croît nettement avec l'effet électrodonneur de l'anion cyclopentadiényle opposé à $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$. Cette Note étudie le problème de la redistribution globale lorsqu'on oppose un anion cyclopentadiényle substitué aux dichlorures de titanocène dissymétriques du type $(h^5\text{-Cp})\,(h^5\text{-Cp}')\,\text{TiCl}_2$ ou aux dichlorures symétriques $(h^5\text{-Cp}')_2\text{TiCl}_2$ dont la synthèse a été indiquée dans une Note précédente ([1]).

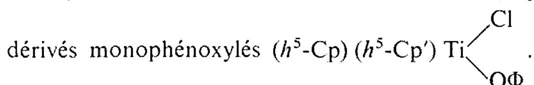
TABLEAU I

| Fulvène | (Cp) (Cp′) $\text{TiCl}_2$ | % des complexes $(h^5\text{-Cp}\,i)\,(h^5\text{-Cp}\,j)\,\text{TiCl}_2$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Φ, Φ | (Cp) ($\text{Cp}'_2$) | $\text{CpCp}'_1$ | $\text{CpCp}'_2$ | $\text{Cp}'_1\text{Cp}'_1$ | $\text{Cp}'_1\text{Cp}'_2$ | $\text{Cp}'_2\text{Cp}'_2$ |
| | | 10 | 15 | 10 | 30 | 35 |
| | (Cp) ($\text{Cp}'_3$) | $\text{CpCp}'_1$ | $\text{CpCp}'_3$ | $\text{Cp}'_1\text{Cp}'_1$ | $\text{Cp}'_1\text{Cp}'_3$ | $\text{Cp}'_3\text{Cp}'_3$ |
| | | 20 | 30 | 20 | 0 | 30 |
| Me, Me | (Cp) ($\text{Cp}'_1$) | $\text{CpCp}'_1$ | $\text{CpCp}'_2$ | $\text{Cp}'_1\text{Cp}'_1$ | $\text{Cp}'_1\text{Cp}'_2$ | $\text{Cp}'_2\text{Cp}'_2$ |
| | | 15 | 15 | 20 | 25 | 25 |
| | (Cp) ($\text{Cp}'_3$) | $\text{CpCp}'_2$ | $\text{CpCp}'_3$ | $\text{Cp}'_2\text{Cp}'_2$ | $\text{Cp}'_2\text{Cp}'_3$ | $\text{Cp}'_3\text{Cp}'_3$ |
| | | 5 | 10 | 10 | 20 | 55 |
| Me, Me (*), Me | (Cp) ($\text{Cp}'_1$) | $\text{CpCp}'_1$ | $\text{CpCp}'_3$ | $\text{Cp}'_1\text{Cp}'_1$ | $\text{Cp}'_1\text{Cp}'_3$ | $\text{Cp}'_3\text{Cp}'_3$ |
| | | 10 | 10 | 30 | 0 | 50 |
| | (Cp) ($\text{Cp}'_2$) | $\text{CpCp}'_2$ | $\text{CpCp}'_3$ | $\text{Cp}'_2\text{Cp}'_2$ | $\text{Cp}'_2\text{Cp}'_3$ | $\text{Cp}'_3\text{Cp}'_3$ |
| | | 15 | 15 | 25 | 40 | 5 |

(*) Le fulvène de départ contenait 10 % de fulvène-1.2 (analyse CPG sur colonne carbowax 30 %/chromosorb G).

L'anion cyclopentadiényle substitué est préparé au départ du fulvène correspondant par action de $\text{LiAlH}_4$ en proportion stœchiométrique. L'organométallique obtenu en solution éthérée est ajouté lentement à une solution du dichlorure dans le THF. Après traitement par l'acide chlorhydrique dilué, le mélange final est analysé par chromatographie sur couche

mince, soit directement, soit, dans certains cas, après transformation des dichlorures en dérivés monophénoxylés



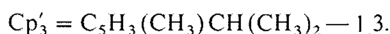
$(h^5\text{-Cp})\,(h^5\text{-Cp}')\,\mathrm{Ti}\begin{smallmatrix}\diagup \mathrm{Cl} \\ \diagdown \mathrm{O\Phi}\end{smallmatrix}$.

Les tableaux I et II donnent les pourcentages approximatifs relatifs des dichlorures effectivement caractérisés. Ces pourcentages ont été estimés en comparant le chromatogramme du mélange brut et un chromatogramme témoin.

Le chromatogramme décèle par ailleurs des quantités notables de divers produits qui n'ont pas été identifiés. Les trois restes cyclopentadiényles substitués utilisés sont désignés respectivement par



$$\mathrm{Cp}'_1 = \mathrm{C_5H_4CH(C_6H_5)_2}; \qquad \mathrm{Cp}'_2 = \mathrm{C_5H_4CH(CH_3)_2};$$



$$\mathrm{Cp}'_3 = \mathrm{C_5H_3(CH_3)CH(CH_3)_2}\text{—}1,3.$$

Les résultats amènent les remarques suivantes :

1° Dans la plupart des cas, on isole tous les produits de redistribution prévisibles [le tableau I ne fait pas mention du composé $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ qui se forme dans quelques cas, mais qui est difficilement élué dans les conditions utilisées]. Toutefois la structure $(h^5\text{-Cp}'_1)\,(h^5\text{-Cp}'_3)\,\text{TiCl}_2$ n'a jamais pu être décelée dans les différentes réactions susceptibles de lui donner naissance.

2° La réaction de redistribution favorise en général les complexes qui ont un ou plusieurs substituants donneurs.

3° Les deux dichlorures



$$[h^5\text{-C}_5\text{H}_3\,(\text{CH}_3)\,\text{CH}\,(\text{CH}_3)_2\text{-1,3}]_2\,\text{TiCl}_2 \quad \text{et} \quad [h^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}\,\Phi_2]\,\text{TiCl}_2$$

apparaissent souvent inertes dans la réaction d'échange (tableau II). On ne peut toutefois affirmer que cette inertie reflète uniquement, dans les deux cas, un blocage stérique au premier stade de la réaction. Pour le premier composé, qui porte des substituants fortement donneurs, il y a sans doute réaction effective à ce premier stade. Mais l'étape de la redistribution est inopérante pour introduire en position $\pi$ les restes cyclopentadiényle provenant de l'organolithien.

TABLEAU II

| Fulvène | Cp'Cp'TiCl₂ | $Cp'_1Cp'_1$ | $Cp'_2Cp'_2$ | $Cp'_3Cp'_3$ | $Cp'_1Cp'_2$ | $Cp'_1Cp'_3$ | $Cp'_2Cp'_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Φ, Φ | $(Cp'_2)\,(Cp'_2)$ | 10 | 80 | – | 10 | – | – |
| | $(Cp'_3)\,(Cp'_3)$ | traces | – | ≃ 100 | – | traces | – |
| Me, Me | $(Cp'_1)\,(Cp'_1)$ | ≃ 50 | 30 | – | 20 | – | – |
| | $(Cp'_3)\,(Cp'_3)$ (*) | – | traces | ≃ 100 | – | – | traces |
| Me, Me, Me | $(Cp'_1)\,(Cp'_1)$ | ≃ 100 | – | traces | – | traces | – |
| | $(Cp'_2)\,(Cp'_2)$ | – | 10 | 10 | – | – | 80 |

(*) Méso + racémique.

Les dichlorures mixtes et les dérivés monophénoxylés non encore signalés présentent respectivement les caractéristiques suivantes (spectre RMN relevés dans $CDCl_3$; $\delta.10^6$ par rapport au T. M. S.) :

$(Cp'_1)(Cp'_2)TiCl_2$ : F 147°C; Cp : 6,47 (m); $(CH_3)_2$ : 1,19 (d); $(Cp'_2)(Cp'_3)TiCl_2$ : F 154°C; Cp : 6,27 (m); $CH_3$ : 2,25 (s); $(CH_3)_2$ des groupes isopropyles : 1,18 (m);

$(Cp'_1)$ (Cp) TiCl $(OC_6H_3Me_2$-2,6) : F 167°C; Cp : 6,02 (m); $CH_3$ : 2,09 (s);

$(Cp'_1)_2TiCl(OC_6H_3Me_2$-2,6) : F 199°C; Cp : 5,85 (m); $CH_3$ : 2,00 (m);

$(Cp'_1)$ $(Cp'_2)$ TiCl $(OC_6H_3Me_2$-2,6) : F 127°C; Cp : 6,12 (m) et 6,00 (m);

$CH_3$ (isopropyle) : 1,15 (d) et 1,06 (d); $CH_3$ (groupe phénoxy) : 2,09 (s).

Les spectres des échantillons du composé ($h^5$-$Cp'_2$) ($h^5$-$Cp'_3$) $TiCl_2$ montrent que ce complexe est souillé par des traces d'un deuxième produit. Cette impureté correspond très certainement à un isomère de position formé à partir du triméthyl-2.6.6 fulvène présent dans le fulvène de départ.

Le bilan global des produits effectivement caractérisés ne correspond pas en général à une distribution statistique des restes cyclopentadiényle. L'analyse de ce bilan montre d'ailleurs qu'il n'y a pas correspondance entre les pourcentages relatifs des dichlorures caractérisés et les quantités des restes cyclopentadiényle mises en jeu. Cette discordance résulte très certainement de réactions parasites sélectives.

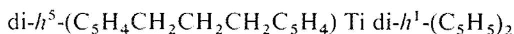
D'autre part, la présence de certains dichlorures symétriques (tableau I) ne peut s'interpréter dans la seule hypothèse d'une redistribution par l'intermédiaire d'une fluctuation $\sigma$, $\pi$ opérant sur le complexe intermédiaire.

Il faut admettre qu'à cette éventuelle fluctuation se superpose un échange intermoléculaire.

Par contre, l'hypothèse d'une fluctuation $\sigma$, $\pi$ est en bon accord avec une autre donnée caractéristique :

Si on oppose $Cp'_2Li$ au dichlorure ponté di-$h^5$-$(C_5H_4CH_2CH_2CH_2C_5H_4)$ $TiCl_2$, on ne décèle, après réaction, aucune trace du dichlorure $(h^5$-$Cp'_2)_2$ $TiCl_2$. On conçoit facilement que l'existence d'un pont triméthylène entre les deux cycles $\pi$-liés augmente considérablement la rigidité structurale du complexe intermédiaire et bloque les possibilités de fluctuation. On imaginerait plus difficilement que la seule existence du pont empêche un échange direct au niveau de la liaison $\pi$.

Nous tentons actuellement de synthétiser les deux structures isomères



$$\underline{\text{di}}\text{-}h^5\text{-}(C_5H_4CH_2CH_2CH_2C_5H_4)\ Ti\ \underline{\text{di}}\text{-}h^1\text{-}(C_5H_5)_2$$

et



$$(h^5\text{-}C_5H_5)_2\ Ti\ \underline{\text{di}}\text{-}h^1\text{-}(C_5H_4CH_2CH_2CH_2C_5H_4)$$

pour établir si elles sont susceptibles d'interconversion par échange $\sigma$, $\pi$.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(1) A. Dormond, Ou-Khan et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1207.
(2) J. L. Calderon, F. A. Cotton et J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3587.

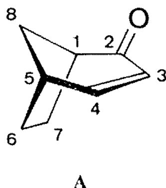
*Laboratoire de Polarographie organique,*
*associé au C. N. R. S.,*
*Faculté des Sciences,*
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du magnésien de l'iodure de méthyle sur la bicyclo-*[3.2.1] *octène-*3 *one-*2. Note (*) de M. **Bernard Cheminat**, présentée par M. Ivan Peychès.

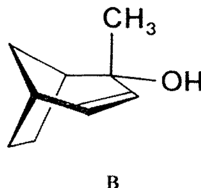
L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 conduit au méthyl-2 bicyclo-[3.2.1] octène-3 ol-2 (hydroxyle *endo*) et à l'*exo*-méthyl-4 bicyclo-[3.2.1] octanone-2.

Poursuivant l'étude de l'action des réactifs nucléophiles ([1]) sur la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 (**A**), et dans le but de préciser la stéréochimie de substituants portés par le carbone $C_4$ de la bicyclo-[3.2.1] octanone-2, nous avons fait réagir le magnésien de l'iodure de méthyle sur la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 [([2]), ([3])]. Cette dernière a été préparée par oxydation du bicyclo-[3.2.1] octène-3 ol-2 ([4]) par le réactif de Jones.

Alors que l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la bicyclo-[3.2.1] octanone-2 conduit à un mélange de deux alcools stéréoisomères ([5]), l'hydroxyle pouvant occuper la position équatoriale et la position axiale, la même réaction mettant en jeu l'énone (**A**) conduit à un seul alcool (**B**) [F 51°] accompagné de la cétone β-méthylée (**C**) [$É_{10}$ 49-50°] ainsi que le prouve une chromatographie en phase gazeuse (colonne Carbowax; 150°).




A

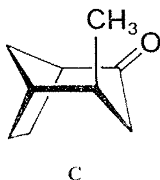



B

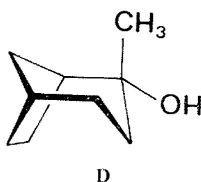
La stéréochimie de l'alcool obtenu peut se déduire du sens d'attaque des cétones encombrées par un réactif nucléophile ([6]). Dans le cas de substrats du système bicyclo-[3.2.1] octanique, on doit donc s'attendre à une certaine stéréosélectivité, l'attaque du magnésien devant conduire préférentiellement à l'alcool *endo* ([7]). Une telle attaque est particulièrement privilégiée dans le cas de la bicyclo-[3.2.1] octanone-3 [([8]), ([9])], alors qu'elle conduit à deux alcools isomères dans le cas de la bicyclo-[3.2.1] octanone-2.

MÉTHYL-2 BICYCLO-[3.2.1] OCTÈNE-3 OL-2 (**B**) (résultant de l'addition-1.2). — Dans le spectre infrarouge, la bande C–O apparaît à 1 115 $cm^{-1}$, ce qui est un élément en faveur de la position équatoriale de l'hydroxyle ([5]).

L'hydrogénation de cet alcool sur C-Pd 10 % conduit à l'alcool saturé ([5]) (**D**) [F 108-109°] ($\nu_{OH\ libre}$ = 3 610 $cm^{-1}$), purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice-nitrate d'argent), et confirme la position *exo* du groupement $CH_3$.




C




D

MÉTHYL-4 BICYCLO-[3.2.1] OCTANONE-2 (C) (résultat de l'addition conjuguée). — L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 en présence de $Cu_2Cl_2$ conduit uniquement à la méthyl-4 bicyclo-[3.2.1] octanone-2.

L'effet de solvant ($\Delta = \delta_{CDCl_3} - \delta_{C_6H_6}$) pour un groupe $CH_3$ axial en position β sur un cycle chaise de cyclohexanone peut être compris entre 0,11 et $0,16.10^{-6}$ [10]. La valeur expérimentale que nous obtenons ($0,15.10^{-6}$) semble indiquer que le groupement $CH_3$ est bien en position axiale.

L'étude du produit par double irradiation, en présence de complexe d'europium [Eu $(FOD)_3$; rapport molaire inducteur/soluté égal à 0,175] permet de confirmer la structure et de déterminer les principales constantes de couplage :

$$J(H_{3e}-H_{3a}) = 16 \text{ Hz},$$
$$J(H_{3a}-H_{4e}) = 7,6 \text{ Hz},$$
$$J(H_{3e}-H_{4e}) < 1,0 \text{ Hz}.$$

Ces valeurs sont à rapprocher des valeurs déjà mentionnées pour une structure *exo* ($H_4$ équatorial) [1].

CONCLUSION. — Les magnésiens étant sensibles à l'encombrement stérique, l'attaque a lieu en position axiale, les hydrogènes en $C_6$ et $C_7$ gênant l'approche du réactif. Par contre, le côté *exo* sera seulement masqué par les hydrogènes en $C_{8syn}$ [7] et $C_4$. Dans le cas d'un dérivé éthylénique — par rapport au produit saturé — l'hydrogène en $C_4$ gêne moins l'approche du réactif; la direction *exo* sera donc très favorable, ce qui explique l'obtention d'un seul alcool isomère.

(*) Séance du 6 janvier 1975.

(1) B. CHEMINAT et B. MÉGE, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 587; 278, série C, 1974, p. 303 et 977; 279, série C, 1974, p. 291; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2233.

(2) H. L. GOERING, R. W. GREINER et M. F. SLOAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1391.

(3) W. C. WILDMAN et D. R. SAUNDERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 946.

(4) R. R. SAUERS, *Tetrahedron Letters*, n° 4, 1961, p. 146; R. R. SAUERS, R. A. PARENT et H. M. HOW, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2907.

(5) W. KRAUS, *Ann. Chem.*, 685, 1965, p. 97.

(6) E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 708.

(7) L'espace *exo* contient le pont méthylénique; la dénomination *syn* est donnée par rapport au pont fonctionnel.

(8) E. VOLPI, G. BIGGI et F. PIETRA, *J. Chem. Soc., Perkin Translations II*, 5, 1973, p. 571.

(9) W. KRAUS, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2719.

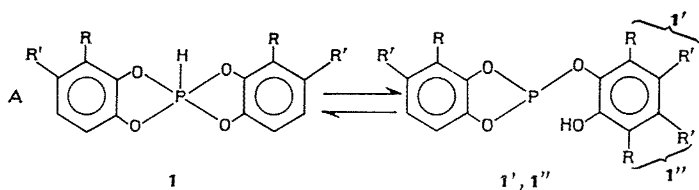
(10) D. H. WILLIAMS et N. S. BHACCA, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2021.

*Groupe de Recherches de Chimie organique I,*
*École Nationale Supérieure de Chimie,*
*71, boulevard Côte-Blatin,*
*63000 Clermont-Ferrand.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un système réversible dans lequel les coordinances* 3.5 *et* 6 *du phosphore interviennent.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz**, **Georges Gence**, **Max Koenig** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

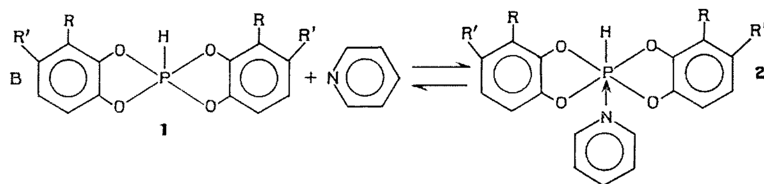
Un équilibre $P^{III} \leftrightharpoons P^{V} \leftrightharpoons P^{VI}$ a été mis en évidence en faisant réagir la pyridine sur les spirophosphorannes **1** *c* et **1** *d*, en solution dans le N, N diméthylformamide (DMF).

1. Équilibre $P^{V} \rightleftarrows P^{VI}$. — Des travaux récents ont mis en évidence le rôle de plaque tournante que peuvent jouer les spirophosphoranes à liaison P—H par rapport aux coordinances 3 et 6 du phosphore. D'une part la tautomérie phosphite ⇄ phosphorane, qui apparaît dans le cas particulier A, a été démontrée et développée [([1]), ([2]), ([3])]. D'autre part, ces mêmes dérivés sont susceptibles de réagir en milieu basique avec des composés à hydrogène mobile pour conduire à des entités du phosphore hexacoordiné [([4]), ([5])].




**1a** : R=R'=H; **1b** : R=OCH₃, R'=H; **1c** : R=H, R'=CH₃; **1d** : R=CH₃, R'=H (6).

Plus récemment encore, nous avons montré que les spirophosphorannes **1** pouvaient se comporter comme des acides de Lewis, notamment par rapport à la pyridine et donner de façon réversible des composés hexacoordinés (équation B) ([7]). D'autres auteurs ont confirmé ce résultat ([8]).




Cette dernière étude se heurte, au départ, au fait que les espèces penta et hexacoordinées ne forment, au regard de la RMN $^{31}P$, qu'une seule entité spectrale dont les paramètres sont pondérés entre les valeurs du composé **1** et les valeurs des dérivés $P^{VI}$ à liaison P—H décrits [([4], ([5])]. Cependant, nous sommes assurés par les faits suivants qu'aucune ambiguïté ne subsiste quant à l'existence de l'équilibre B : 1° le composé hexacoordiné **2** a été isolé dans le cas de **1** *c* ([7]); 2° les paramètres RMN $^{31}P$ d'un mélange **1** *d*+1 pyridine varient de façon réversible avec la température :

| **1** *d* + 1 pyridine | T (°C) | +100 (*b*) | +80 (*b*) | +60 (*b*) | +30 (*a*, *b*) | —20 (*a*) | —60 (*a*) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (*a*) sol. $CH_2Cl_2$.......... | $\delta$ ($10^{-6}$) | +22 | +25 | +29 | +46 | +77 | +96 |
| (*b*) sol. $C_6H_5CN$......... | $J_{P-H\,(Hz)}$ | 910 | 910 | 895 | 890 | 870 | 870 |

La réversibilité de la variation des $\delta$ $^{31}P$ a été vérifiée à 10 % près.
Pour **1** *d* en solution dans $CH_2Cl_2$ ou dans $C_6H_5CN$, $\delta$ $^{31}P$ = + 21,5, $J_{P-H}$ = 91 OHz.

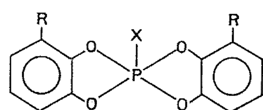
3. le δ du signal RMN $^{31}P$ de **1** *d*, en solution dans $CH_2Cl_2$, augmente par addition de quantités croissantes de pyridine :

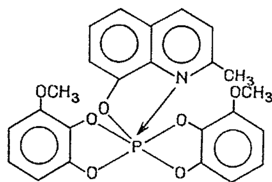
| | **1** *d* sol. $CH_2Cl_2$ | **1** *d* + 1/2 pyridine | **1** *d* + 1 pyridine | **1** *d* + 2 pyridine | **1** *d* + 8 pyridine |
|---|---|---|---|---|---|
| δ ($10^{-6}$).. | +21,5 | +31 | +51 | +64 | +93 |
| $J_{P-H}$ (Hz). | 910 | 890 | 890 | 870 | 870 |

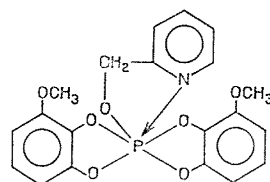
Un phénomène analogue est observé avec les spirophosphorannes **3**, sans liaison P–H. Cependant, quand il existe, il est moins marqué que dans les composés **1**. Ainsi, le δ $^{31}P$ n'augmente qu'à basse température pour **3** *a*, alors qu'il reste constant pour **3** *b* et **3** *c*. En revanche, les δ $^{31}P$ des signaux de **3** *d* et **3** *e* sont dans le domaine des composés hexacoordinés, *à la température ordinaire*, ce qui dénote une complexation plus facile par voie intramoléculaire. Un cas analogue est décrit par W. Sheldrick et coll. dans les fluorophosphorannes [9].

| Températures | +30 | 0 | —20 | —40 | —60 |
|---|---|---|---|---|---|
| **3** *a* + 1 pyridine sol. $CH_2Cl_2$ | | | | | |
| δ ($10^{-6}$).................... | +32 | +32 | +33 | +34,5 | +39 |
| **3** *a* + 2 pyridine sol. $CH_2Cl_2$ | | | | | |
| δ ($10^{-6}$).................... | +32 | | +33,5 | +36 | +43,5 |

Pour **3** *a*, en solution dans $CH_2Cl_2$, δ $^{31}$ P = + 29.




2. Équilibre $P^{III} \rightleftarrows P^{V} \rightleftarrows P^{VI}$. — Les possibilités $P^{III} \rightleftarrows P^{V}$ (équation A) et $P^{V} \rightleftarrows P^{VI}$ (équation B) étant clairement démontrées, nous avons cherché un système dans lequel les trois coordinances du phosphore seraient simultanément présentes. Pour cela, nous avons ajouté des quantités croissantes de pyridine au composé **1** *c*, en solution dans le DMF où l'équilibre A est nettement déplacé vers la forme phosphite :

| | | **1** *c* sol. DMF | **1** *c* + 1 *Py* | **1** *c* + 2 *Py* | **1** *c* + 3 *Py* | **1** *c* + 4 *Py* | **1** *c* + 5 *Py* | **1** *c* + 6 *Py* | **1** *c* + 7 *Py* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P^{III}$........ | δ ($10^{-6}$) | —134 | —134 | —134 | —134 | —134 | —134 | —134 | —134 |
| | (%) | 75 | 60 | 50 | 45 | 40 | 30 | 27 | 25 |
| $P^{V}+P^{VI}$.... | δ ($10^{-6}$) | +20,5 | +65 | +78 | +81 | +84 | +85 | +86,5 | +87 |
| | $J_{P-H}$ | 900 | 875 | 875 | 875 | 875 | 875 | 875 | 875 |
| | (%) | 25 | 40 | 50 | 555 | 60 | 70 | 73 | 75 |

Les intégrations ont été effectuées par découpage des signaux suivi de leur pesée. Précision : 5 %.

La diminution de l'intensité du signal RMN $^{31}P$ de la forme tricoordinée et l'augmentation concomitente de l'intensité du doublet à champ fort, ainsi que le déplacement de celui-ci vers le domaine des composés hexacoordinés, sont cohérents avec l'existence simultanée des équilibres A et B, progressivement déplacés dans le sens $P^{III} \rightleftarrows P^{V} \rightleftarrows P^{VI}$. Des résultats analogues ont été observés avec le composé **1** *d*.

Les spectres RMN $^{31}P$ ont été enregistrés sur un spectrographe « Perkin-Elmer » R 10 (24,3 MHz) et « Varian » HA 100 (40 MHz). Référence externe $H_3PO_4$ à 85 %.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) M. Sanchez, J. Ferekh, J. F. Brazier, A. Munoz et R. Wolf, *Roczniki*, 45, 1971, p. 131.

(2a) D. Bernard, C. Laurenço et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 113.

(2b) R. Burgada et C. Laurenço, *J. Organometal. Chem.*, 66, 1974, p. 255.

(3) A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2198.

(4) L. Lopez, M. T. Boisdon et J Barrans, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 295.

(5) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenco, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 297.

(6) Ce composé non décrit dans (3) et dans (7) a été préparé d'après la méthode d'Anschutz et coll. : L. Anschutz et W. Marquant, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 119.

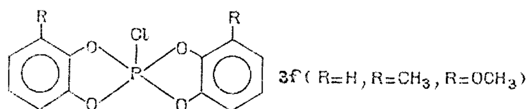
(7) A. Munoz, M. Koenig, G. Gence et R. Wolf, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1355.

(8) D. Bernard, *Thèse*, n° A.O.9610, Paris, 1974.

(9) K. P. John, R. Schmutzler et W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc.*, 1974, p. 1841.

(10) Préparation de **3** *a* : Nous avons repris : F. Ramirez, A. J. Bigler et C. P. Smith, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 5041.

Préparation de **3** *b* : Nous avons fait réagir deux moles de $HNET_2$ sur un mole de **3** *f* (R = H),




Préparation des composés **3** *f* : **3** *f* (R = H) est déjà décrit : H. Gross, A. Rieche et E. Höft, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 544. Nous avons préparé **3** *f* (R = H, R = $CH_3$, R = $OCH_3$) par action de l'orthodiphénol correspondant sur $PCl_5$ en suspension dans le benzène. Rdt : 60 %.

Préparation de **3** *c* : nous avons adapté la réaction décrite par : M. Wieber et W. R. Hoos, *Monatsch. Chem.*, 101, 1970, p. 776.

**3** *d* et **3** *e* ont été préparés par action du 2-méthyl 8-quinolinol et de la 2-hydroxyméthyl pyridine sur le chlorure **3** *f* (R = $OCH_3$), en la présence d'un équivalent de $NEt_3$.

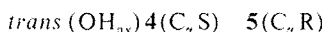
*Équipe de recherche du C. N. R. S. n° 82,*
*Laboratoire de Chimie-physique II,*
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

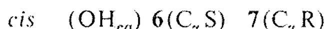
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie d'attaque de dérivés magnésiens de cétones aliphatiques sur des cétones cycliques. Variation des proportions de β-cétols isomères en fonction du temps. Interprétation.* Note (*) de M. **Yahia Koudsi** et Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Henri Normant.

Les quatre types d'évolutions mis en évidence dans la Note précédente sont interprétés. *Type* A : l'intervention d'un seul nucléophile *énolate* explique l'attaque équatoriale initiale et l'équilibration **5** → **4** due sans doute à une rétrocétolisation. *Types* B, C, D : l'intervention d'au moins deux nucléophiles *énolate + carbéniate* est indispensable. Il faut de plus envisager une conversion carbéniate ⇌ énolate relativement lente et une stabilité nettement plus grande des cétolates *cis* par rapport aux *trans*.

Dans deux communications précédentes [(1), (2)] nous avons rapporté des évolutions observées au cours du temps dans les rapports de β-cétols diastéréo-isomères qui proviennent des condensations de divers nucléophiles de type **1** [RCH⋯C(R')⋯O⋯]⁻ MgX sur des cyclanones anancomères : triméthyl-3.3.5 cyclohexanone **3**, tertiobutyl-4 cyclohexanone **8** par exemple. Ces évolutions traduisent dans tous les cas des transformations des cétols à OH axial en cétols à OH équatorial. Lorsque le cycle est dissymétriquement substitué et que le carbone en α de l'hydroxyle dans la chaîne latérale est chiral, on peut observer également une transformation des deux cétols à OH axial entre eux et parfois une interconversion des deux cétols à OH équatorial.

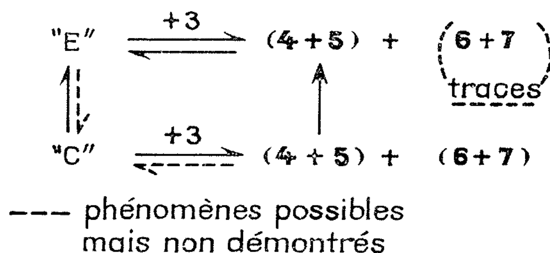
Dans la présente Note nous proposons une interprétation d'ensemble de ces phénomènes basée sur les chiffres rapportés et les quatre types d'évolutions : A à C, mis en évidence dans la communication (2). La condensation étudiée à titre d'exemple est celle d'un nucléophile **1** issu de Et – CO – *t*-Bu (R = Me, R′ = *t*-Bu, X = Cl ou Br) sur la cyclanone **3**. Les quatre cétols possibles :


*trans* $(OH_{ax})$ **4** $(C_\alpha S)$ **5** $(C_\alpha R)$


*cis* $(OH_{eq})$ **6** $(C_\alpha S)$ **7** $(C_\alpha R)$

se forment et évoluent de manière très diverse suivant les conditions opératoires.

— Pour *le type* A l'attaque équatoriale pratiquement stéréospécifique et la transformation **5** → **4** unique s'expliquent sans difficulté par l'intervention d'un seul nucléophile symbolisé par « E ». L'évolution résulte soit d'une épimérisation directe du $C_\alpha$ porteur d'un hydrogène, soit plus vraisemblablement (3) d'une rétrocétolisation qui permet aux deux cétolates de s'équilibrer en faveur du plus stable d'entre eux : le dérivé de **4**.



— Par contre, *les évolutions* B, C *ou* D sont totalement inexplicables en faisant appel à l'intervention d'un nucléophile unique. L'effet si frappant de l'âge du nucléophile [([2]) : essais 4, 6 à 11, 14] tous les autres facteurs demeurant constants, serait aberrant dans cette optique. On est donc amené à envisager l'existence de deux nucléophiles « E » et « C » susceptibles de donner lieu à une transformation « C » ⇄ « E » et à des additions simultanées et compétitives sur la cyclanone (*voir* schéma).

L'ensemble des phénomènes observés devient cohérent si l'on admet les hypothèses plausibles suivantes :

1° La réaction C⇄E est relativement lente (de l'ordre de 3 h dans nos conditions de travail) [([1]), ([2])]. Mais sa vitesse est fortement accélérée par un excès d'entité cétonique et par une élévation de température. C'est ce qui permet de comprendre notamment l'influence de l'âge du nucléophile : pour une espèce suffisamment vieillie ou pour une espèce jeune nécessairement préparée en présence d'un excès de EtCO *t*-Bu (introduction rapide de la cétone dans l'agent énolisant) la transformation vers « E » est pratiquement totale. Dans les espèces d'âge intermédiaire la quantité de « C » varie. Elle paraît maximale pour un dérivé **1** de 1 h 15.

2° Les processus d'addition nucléophile sont relativement rapides : toute la cyclanone est consommée en environ 1 mn ([1]).

3° Les proportions de cétols *trans* et *cis* dépendent à la fois des stabilités des divers états de transition et des quantités de « E » et de « C » présentes à chaque instant dans le milieu. En effet, même si la réaction « C »⇄« E » est équilibrée, il semble évident que le principe de Curtin-Hammett ([4]) ne s'applique pas.

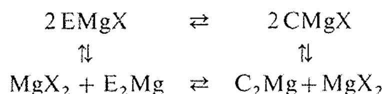
4° L'attaque initiale « E »+cyclanone est équatoriale quasi stéréospécifique. Elle est beaucoup plus rapide que celle de « C » lorsque les deux nucléophiles coexistent en proportions équivalentes.

5° Une attaque cinétique axiale non négligeable se produit dans la réaction « C »+cyclanone. Cette dernière peut être irréversible (comme l'addition des réactifs de Grignard saturés sur les cétones). Dans le cas contraire, il est indispensable que les cétolates *cis* soient nettement plus stables que les cétolates *trans*. Dans la première éventualité les valeurs finales *trans/cis* observées correspondent au contrôle cinétique de l'addition : « C »+cyclanone. Dans le second elles représentent le rapport *trans/cis* à l'équilibre. Une étude cinétique plus poussée est en cours pour tenter de répondre à cette question. Il est possible que les deux éventualités se produisent suivant les solvants et les structures. Mais il serait très hasardeux d'admettre que le rapport final *trans/cis* correspond dans tous les cas à l'équilibre thermodynamique entre les deux types de cétols.

6° Un point peut paraître obscur. Si la conversion C⇄E est pratiquement totale au bout de 3 h, pourquoi, après l'addition de la cyclanone **3**, la transformation *trans* → *cis* se poursuit-elle parfois pendant 72 h ou au-delà ? En fait l'augmentation des proportions de cétols *cis* est rapide pendant les deux premières heures dans les cas où le nucléophile « C » préexiste en quantité suffisante. Par la suite l'évolution *trans* → *cis* devient très lente et sa persistance ne paraît pas incompatible avec la transformation C⇄E. On peut envisager soit que celle-ci rétrograde, soit que l'addition de « E » sur **3** ne soit pas rigoureusement stéréospécifique, soit que des phénomènes encore plus complexes régénèrent une faible quantité de « C ».

IDENTIFICATION DES NUCLÉOPHILES « E » ET « C ». — Il est plausible d'admettre que « E » est une espèce O-métallée : énolate. On a en effet démontré l'existence unique de la forme MeCH=C (OMgBr) *t*-Bu pour le dérivé résultant soit de l'énolisation directe de Et–CO–*t*-Bu par RMgBr ([5]), soit de l'insertion de Mg sur la bromo-4 diméthyl-2.2 pentanone-3 [([5]), ([6])]. Ce nucléophile provoque seulement une évolution de type A.

En ce qui concerne « C » l'hypothèse la plus vraisemblable est qu'il s'agit d'une espèce carbéniate. Nous avons mis en évidence l'existence indéniable de forme (s) de ce type pour un nucléophile **1** où R = *i*-Pr et R′ = *i*-Bu ([5]). Celui-ci donne justement des évolutions de type B, C ou D avec les cyclanones **3** et **8** ([2]). D'autre part, nous avons montré que les carbéniates halogénomagnésiens d'esters tertiaires provoquent des attaques cinétiques axiales importantes sur les cyclanones anancomères ([7]). Gaudemar et coll. ont observé le même phénomène avec les carbéniates bromozinciques d'esters ([8]). Cependant, chaque espèce énolate « E » ou carbéniate « C » intervenant dans l'addition nucléophile n'est pas nécessairement unique. Des équilibres de Schlenk, dont nous avons démontré l'existence ([5]) sont schématisés sous forme simplifiée :



$$\begin{array}{ccc} 2\,EMgX & \rightleftarrows & 2\,CMgX \\ \upharpoonleft\downharpoonright & & \upharpoonleft\downharpoonright \\ MgX_2 + E_2Mg & \rightleftarrows & C_2Mg + MgX_2 \end{array}$$

E et C représentant respectivement un reste énolate ou carbéniate.

Les formes O- et C-métallées peuvent donc être halogénées ou doubles. Nous nous efforçons de préciser leur rôle respectif en étudiant le comportement nucléophile des espèces doubles exemptes des entités halogénées correspondantes [([9]) et publications en cours].

(*) Séance du 23 décembre 1974.

([1]) Y. KOUDSI et Y. MARONI-BARNAUD, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 153.

([2]) Y. KOUDSI et Y. MARONI-BARNAUD, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 313.

([3]) J. E. DUBOIS et M. DUBOIS, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4215 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3120 et 3553; J. E. DUBOIS et J. F. FORT, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 1653.

([4]) E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL et G. A. MORRISON, *Conformational Analysis*, Interscience, 1965, p. 27.

([5]) Y. MARONI-BARNAUD, J. BERTRAND, F. GHOZLAND, L. GORRICHON-GUIGON, Y. KOUDSI, P. MARONI et R. MEYER, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 221.

([6]) J. E. DUBOIS et P. FELLMANN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1307.

([7]) N. IDRISS, M. PERRY et Y. MARONI-BARNAUD, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4447.

([8]) M. GAUDEMAR et J. PANSARD, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 159 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3472.

([9]) Y. KOUDSI et Y. MARONI-BARNAUD, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4451.

*E. R. 13 du C. N. R. S.,*
*associée à l'Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure des oxydes mixtes de manganèse et de nickel obtenus à haute température en fonction de leur composition.* Note (*) de MM. **Ashok Mehrotra**, **Kalésory Traore** et **Jean Brenet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On montre que les changements de structures observés dans le cas des oxydes mixtes nickel-manganèse-oxygène de type spinelle, riches en manganèse, ont également lieu pour les oxydes plus riches en nickel. Ainsi, en partant du sesquioxyde de manganèse et en augmentant la quantité de nickel, on arrive à obtenir successivement des spinelles de type tétragonal, cubique et tétragonal. Par recuit, on observe soit une transformation de structure tétragonale → cubique, soit une simple contraction de la maille cubique. Dans les deux cas, ces transformations sont mises en évidence par analyse thermique différentielle.

Certaines phases de structure du type spinelle, obtenues par réaction en phase solide entre oxydes de manganèse et oxyde de nickel à partir de mélanges riches en manganèse, ont déjà été étudiées. On a pu établir ainsi que, lorsque plus de 52 % des sites octaédriques étaient occupés par des ions $Mn^{3+}$, on passait d'une structure cubique à une structure tétragonale ([1]). Nous montrons ici qu'on observe un même type de changement pour des phases obtenues à partir de mélanges plus riches en nickel (notion qui sera précisée plus loin), et nous présentons quelques résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude du comportement thermique de telles phases par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Une série d'oxydes mixtes de manganèse et de nickel, représentés ici par la formule générale $Ni_{1+x}Mn_{2-x}O_4$, avec $1,4 \geqq 1+x \geqq 0,2$, a été préparée par la méthode ci-après. Dans un premier temps, des solutions contenant des nitrates de manganèse $Mn(NO_3)_2$, 4 $H_2O$ et de nickel $Ni(NO_3)_2$, 6 $H_2O$ dans des proportions désirées sont décomposées à 400°C dans un four à moufle dans l'air, pendant 24 h. Les produits ainsi obtenus sont broyés, chauffés à 1 050°C pendant 24 h, toujours dans l'air et trempés dans l'air, à la température ambiante. En partant de solutions de nitrates de manganèse et de nickel, on obtient ainsi des mélanges plus homogènes que ceux que l'on aurait pu obtenir directement par mélange et broyage mécanique d'oxydes solides de manganèse et nickel. Six types d'oxydes mixtes ont été ainsi préparés, correspondant à des valeurs de $1+x$ de 1,4, 1,2, 0,8, 0,6, 0,4 et 0,2. On a déterminé dans ces différents composés le degré d'oxydation moyen de l'ion manganèse de la manière suivante : une quantité connue de substance est dissoute dans un excès de solution de sulfate de vanadium $VOSO_4$, 5 $H_2O$ de titre connu. L'excès de vanadium n'ayant pas réagi avec des ions manganèse est ensuite titré par dosage potentiométrique à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium ([2]). Le degré d'oxydation moyen ainsi déterminé diminue de 3,36 à 2,92 lorsque $1+x$ varie de 1,4 à 0,2. Ceci peut s'expliquer lorsqu'on admet que le nickel favorise l'augmentation de la quantité de manganèse tétravalent dans les produits finaux.

Dans les trois premières colonnes du tableau, sont reportés les principaux résultats des structures déterminées par rayon X avec $FeK_\alpha$. Au bas de ce même tableau, nous avons,

pour mémoire, reporté ces mêmes principaux résultats relatifs au composé $Mn_3O_4$, auquel correspond dans notre formulation la valeur zéro de $1+x$. Nous appelons ici oxydes mixtes riches en nickel les produits pour lesquels on a $1,4 \geqq 1+x \geqq 0,8$, et oxydes riches en manganèse ceux pour lesquels $0,8 > 1+x \geqq 0$. Les clichés de diffraction aux rayons X, relatifs aux premiers, comportent parfois trois doublets de raies qui apparaissent d'autant plus nettement que le composé est plus riche en nickel (valeurs croissantes de $1+x$). Bien que l'une des raies de ces trois doublets coïncide sur certains clichés avec des raies de NiO, on doit exclure l'hypothèse que NiO existe en tant que phase distincte dans ces produits. Ceci du fait que la position de ces doublets varie avec la composition d'une part, et que d'autre part il a été déjà signalé ([3]) que l'apparition de tels doublets était le premier signe de déformation du réseau cristallin dans le cas des composés analogues.

TABLEAU

| $Ni_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ — Valeur de $1+x$ | Produit avant recuit — 1 Structure | 2 $a_0$, $c_0$ $c_0/a_0$ | 3 Volume de la maille | Produit après recuit — 4 Structure | 5 $a_0$, $c_0$ $c_0/a_0$ | 6 Volume de la maille |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4 .............. | Tétragonale | $a_0 = 5,937$ ; $c_0 = 8,319$ ; $c_0/a_0 = 1,401$ | 293,19 | Cubique | $a_0 = 8,306$ | 572,95 |
| 1,2 .............. | Cubique | $a_0 = 8,427$ | 598,396 | Cubique | $a_0 = 8,293$ | 570,29 |
| 0,8 .............. | Cubique | $a_0 = 8,382$ | 588,882 | Cubique | $a_0 = 8,383$ | 589,08 |
| 0,6 .............. | Cubique | $a_0 = 8,471$ | 607,851 | Cubique | $a_0 = 8,384$ | 589,30 |
| 0,4 .............. | Tétragonale | $a_0 = 5,840$ ; $c_0 = 8,895$ ; $c_0/a_0 = 1,523$ | 303,382 | ε cubique + Tétragonale | (*) $a_0 = 5,757$ ; $c_0 = 9,367$ ; $c_0/a_0 = 1,627$ | 310,47 |
| 0,2 .............. | Tétragonale | $a_0 = 5,764$ ; $c_0 = 9,319$ ; $c_0/a_0 = 1,617$ | 309,588 | ε cubique + Tétragonale | (*) $a_0 = 5,724$ ; $c_0 = 9,388$ ; $c_0/a_0 = 1,640$ | 307,62 |
| 0,0 (**) .......... | Tétragonale | $a_0 = 5,76$ ; $c_0 = 9,44$ ; $c_0/a_0 = 1,64$ | — | — | — | — |

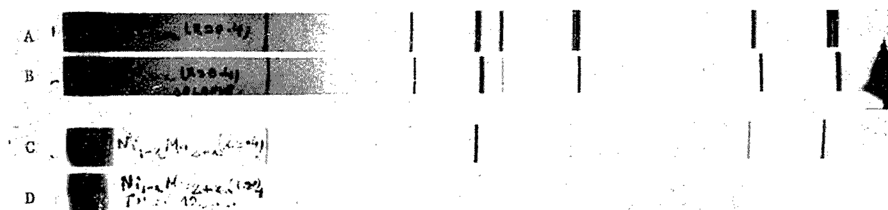
(*) Les paramètres donnés sont ceux de la phase tétragonale.
(**) *Voir* référence bibliographique ([4]).

On observe ainsi pour l'ensemble de nos préparations deux types de structures (tableau, colonnes 1, 2 et 3) : la structure tétragonale pour, soit $1,4 \geqq 1+x > 1,2$, soit $0,4 \geqq 1+x \geqq 0$, et la structure cubique pour $1,2 \geqq 1+x \geqq 0,6$. Rappelons que tout ce qui vient d'être dit se rapporte à des produits préparés selon la méthode décrite plus haut, c'est-à-dire des produits ayant subi une trempe dans la dernière phase de leur élaboration. L'évolution structurale de ces produits, selon leur composition, diffère lorsqu'au cours d'une thermogravimétrie on les porte à 1100-1150°C et les laisse refroidir lentement dans le four de la balance de thermogravimétrie. Cette opération est équivalente à un trai-

tement de recuit non suivi de trempes, et sera désignée par la suite traitement de recuit. Dans ce cas, les observations faites sont les suivantes.

1° Pour $1+x = 1{,}4$, on passe de la structure tétragonale avant recuit à la structure cubique après recuit.

2° Pour $1+2 \geqq 1+x \geqq 0{,}6$, la structure cubique reste stable, mais on observe une contraction de la maille élémentaire, contraction d'autant plus sensible que l'on est loin de la valeur $1+x = 1$ ($NiMn_2O_4$).




Dans ces deux premiers cas, on observe également la disparition, lorsqu'ils existent, des doublets déjà signalés. Cette disparition des doublets vient à l'appui de l'idée qu'il s'agit bien d'une déformation de la maille cristalline, laquelle disparaît après traitement de recuit. Comme l'appareillage utilisé permet la combinaison de la thermogravimétrie et de l'analyse thermique différentielle, on a l'avantage de fixer la vitesse de chauffe (300°C/h) et éventuellement celle de refroidissement de l'enceinte du four. De plus, on peut mettre en évidence, grâce à l'analyseur thermique différentiel, les éventuelles transformations thermiques pouvant se produire lors du recuit.

3° Enfin, pour $0{,}4 \geqslant 1+x > 0$, la structure tétragonale originelle reste stable.

Dans ce dernier cas néanmoins, on observe sur les clichés de diffraction aux rayons X la présence de raies dénotant l'apparition en faible quantité d'une phase cubique. Ces principaux résultats sont rassemblés dans le tableau, colonnes 4, 5 et 6. Nous donnons également sur la figure un cliché correspondant à la phase tétragonale ($1+x = 1{,}4$, cliché *a*), un cliché correspondant à la phase cubique ($1+x = 0{,}6$, cliché *c*), et deux autres clichés *b* et *d* correspondant respectivement aux deux premières phases après traitement de recuit à la thermobalance. Sur cette figure apparaissent les raies caractéristiques de la phase tétragonale ($1+x = 1{,}4$) ainsi que les doublets mentionnés (cliché *a*); cette phase par recuit se transforme en une phase cubique avec disparition des doublets (cliché *b*). Le cliché *c* correspond à une phase cubique ($1+x = 0{,}6$) qui, par recuit, reste cubique mais avec une maille plus petite (cliché *d*). Ces deux types de transformations irréversibles observées pour tous nos échantillons se traduisent sur les courbes d'analyse thermique différentielle par un très net pic, entre 1020-1100°C, sans que les courbes de thermogravimétrie correspondantes accusent une quelconque variation de masse. Nous discuterons ultérieurement plus en détail de l'ensemble des observations relatives à la thermogravimétrie et à l'analyse thermique différentielle de ces transformations. Nous nous bornerons ici à mentionner, en conclusion, que cette transformation peut être attribuée soit à une transformation du type allotropique, le réseau cristallin passant d'une forme métastable

à une forme plus stable, soit à des changements de sites (tétraédriques-octaédriques) entre ions, soit à ces deux types de transformation à la fois.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

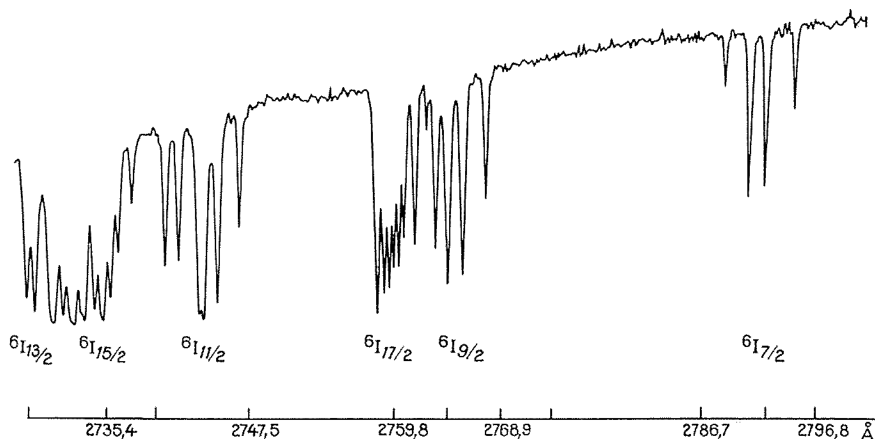
(1) E. G. LARSON, R. J. ARNOTT et D. G. WICKHAM, *J. Phys. Chem. Sol.*, Pergamon Press, 23, 1962, p. 1771-1781.
(2) D. G. WICKHAM et E. R. WHIPPLE, *Intr. J. Anal. Chem.*, 10, 1963, p. 314-315.
(3) J. RUCH, *Thèse Docteur d'État*, Université de Strasbourg, 1972, p. 95-96.
(4) X-*Ray Diffraction Key to the Manganese Oxide Minerals*, 1964, Éditeur E. J. LAVINO and Co, Three Penn Center Plaza Philadelphia, Pennsylvania.

*Laboratoire d'Électrochimie*
*et de Chimie physique du Corps solide*,
*E. R. A. au C. N. R. S.*, n° 468,
*Université Louis-Pasteur*,
1, *rue Blaise-Pascal*, B.P. n° 296,
67008 *Strasbourg Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Niveaux d'énergie du gadolinium* ($4f^7$) *dans le chlorure hexahydraté à* 300 K. Note (*) de M<sup>lle</sup> **Élisabeth Antic**, M<sup>me</sup> **Michèle Lemaitre-Blaise**, M. **Paul Caro**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décomposition par le champ cristallin des niveaux de la configuration $4f^7$ de $^6P_{7/2}$ à $^6D_{5/2}$ a été mesurée pour le chlorure hexahydraté pur $GdCl_3$, 6 $H_2O$ à 300 K; cette décomposition est plus faible et différente de celle précédemment observée à 1,8 K. Les composantes Stark ont été notamment obtenues pour l'ensemble des niveaux $^6I$.

A l'occasion d'un relevé systématique des spectres d'absorption en phase solide des composés du gadolinium, nous avons été amené à réexaminer le spectre d'absorption du chlorure hexahydraté $GdCl_3$, 6 $H_2O$. Le composé a été très étudié [(1) à (5)], et c'est l'un de ceux qui ont permis de déterminer l'échelle des niveaux d'énergie caractérisant la configuration $4f^7$ en phase solide.




Spectre d'absorption à 300 K de $GdCl_3$, 6 $H_2O$ dans la zone du multiplet $^6I$.

Nous avons remarqué que notre spectre obtenu sur un monocristal à température ordinaire présentait des différences par rapport aux déterminations précédentes effectuées à basse température. De plus, il nous a été possible d'obtenir quelques détails supplémentaires en ce qui concerne les niveaux $^6I$ du sel pur. La mesure expérimentale la plus récente (5) n'avait en effet permis de déterminer les décompositions Stark des niveaux $^6I_{13/2}$ et $^6I_{15/2}$ qu'à partir du spectre d'absorption du gadolinium dilué dans une matrice isomorphe de chlorure hexahydraté d'yttrium. Comme le font remarquer Hellwege et coll. (5) l'attribution précise des composantes aux niveaux $^6I_{13/2}$ et $^6I_{15/2}$ est relativement arbitraire étant donné que trop proches ils doivent être fortement mélangés par le champ cristallin. Cependant le nombre de composantes observées c'est-à-dire 15 est en accord avec la décomposition théorique des deux niveaux soit (J + 1/2) puisque la symétrie est basse.

La zone d'absorption correspondant aux niveaux $^6I$ est représentée sur la figure. Le spectre a été obtenu au moyen d'un spectrographe « Jarrell-Ash » focale 3,4 m avec une dispersion de 5 Å/mm. La source est le spectre continu d'une lampe xénon 150 W.

Comme le niveau de base est un niveau $^8S_{7/2}$ qui est très faiblement décomposé par le champ cristallin, il n'est pas nécessaire pour le gadolinium d'opérer à très basse température pour obtenir la décomposition Stark des niveaux excités.

Le tableau donne l'ensemble des raies d'absorption obtenues à 300 K pour notre échantillon. Nous n'avons pas pu observer le niveau $^6P_{3/2}$ trouvé cependant par Hellwege et coll. Les longueurs d'onde d'absorption sont mesurées par rapport au spectre d'émission

TABLEAU

| Niveaux | (Å) | Énergie (cm⁻¹) |
|---|---|---|
| $^6P_{7/2}$ | 3 118,448 | 32 067,2 |
| | 3 116,437 | 32 087,9 |
| | 3 113,641 | 32 116,7 |
| | 3 111,434 | 32 139,5 |
| $^6P_{5/2}$ | 3 062,038 | 32 658,0 |
| | 3 058,502 | 32 695,7 |
| | 3 054,965 | 32 733,6 |
| $^6I_{7/2}$ | 2 794,359 | 35 786,4 |
| | 2 791,871 | 35 818,3 |
| | 2 790,489 | 35 836,0 |
| | 2 788,153 | 35 866,0 |
| $^6I_{9/2}$ | 2 767,477 | 36 134,0 |
| | 2 765,543 | 36 159,3 |
| | 2 764,313 | 36 175,4 |
| | 2 763,258 | 36 189,2 |
| | 2 762,429 | 36 200,0 |
| $^6I_{17/2}$ | 2 761,475 | 36 212,5 |
| | 2 760,520 | 36 225,1 |
| | 2 760,206 | 36 229,2 |
| | 2 759,742 | 36 235,3 |
| | 2 759,390 | 36 239,9 |
| | 2 768,963 | 36 E45,5 |
| | 2 758,385 | 36 253,1 |
| $^6I_{11/2}$ | 2 746,627 | 36 408,3 |
| | 2 744,766 | 36 433,0 |
| | 2 743,635 | 36 448,0 |
| | 2 743,283 | 36 452,7 |
| | 2 741,409 | 36 477,6 |
| | 2 740,265 | 36 492,8 |

| Niveaux | (Å) | Énergie (cm⁻¹) |
|---|---|---|
| $^6I_{15/2}$, $^6I_{13/2}$ | 2 737,449 | 36 530,4 |
| | 2 736,280 | 36 546,0 |
| | 2 735,689 | 36 553,9 |
| | 2 735,505 | 36 556,3 |
| | 2 734,985 | 36 563,3 |
| | 2 734,357 | 36 571,7 |
| | 2 733,477 | 36 583,4 |
| | 2 733,150 | 36 587,8 |
| | 2 732,597 | 36 595,2 |
| | 2 732,270 | 36 599,6 |
| | 2 731,641 | 36 608,0 |
| | 2 730,912 | 36 617,8 |
| | 2 730,610 | 36 621,9 |
| | 2 729,227 | 36 640,4 |
| | 2 728,548 | 36 649,5 |
| $^6D_{9/2}$ | 2 531,686 | 39 499,4 |
| | 2 530,437 | 39 518,9 |
| | 2 527,991 | 39 557,1 |
| | 2 526,361 | 39 582,6 |
| | 2 524,068 | 39 618,6 |
| $^6D_{1/2}$ | 2 470,949 | 40 470,3 |
| $^6D_{7/2}$ | 2 464,828 | 40 570,8 |
| | 2 464,148 | 40 582,0 |
| $^6D_{3/2}$ | 2 455,954 | 40 717,4 |
| | 2 453,131 | 40 764,2 |
| $^6D_{5/2}$ | 2 448,063 | 40 848,6 |
| | 2 446,122 | 40 881,0 |
| | 2 443,097 | 40 931,7 |

du fer. Elles ne sont pas corrigées par rapport au vide. Il y a une légère différence entre nos résultats et ceux de la référence ([5]) obtenus à 1,8 K. La différence résulte probablement de l'écart de température. Elle consiste en un déplacement vers le bleu des barycentres des niveaux pour 300 K par rapport à 1,8 K et par une modification de l'action du champ cristallin. En effet, la décomposition totale du niveau $^6P_{7/2}$ est de 72,3 $cm^{-1}$ à 300 K au lieu de 88,0 à 1,8 K, et la décomposition totale de $^6P_{5/2}$ 75,6 $cm^{-1}$ à 300 K contre 80,5 $cm^{-1}$ à 1,8 K.

Cette diminution de l'amplitude de la décomposition totale se retrouve pour les autres niveaux observés. Dans certains cas les écarts entre les composantes sont assez différents par exemple pour $^6D_{9/2}$. Ceci indique que les coefficients du champ cristallin augmentent à basse température sans doute du fait de la contraction thermique.

(* Séance du 18 novembre 1974.

(1) S. Freed et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 945.
(2) S. Freed et F. H. Spedding, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3747.
(3) F. H. Spedding et G. C. Nutting, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 496.
(4) G. H. Dieke et L. Leopold, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 944.
(5) K. H. Hellwege, S. Hufner et H. Schmidt, *Z. Phys.*, 172, 1963, p. 460.

*Laboratoire des terres rares du C. N. R. S.,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Système DARC. Corrélation entre la topologie et les paramètres polaires* $\sigma^*$ *et stériques* $E_S$ *des substituants alcoyle.* Note (*) de M. **Jacques-Émile Dubois**, M^lle^ **Annick Panaye** et M. **John MacPhee**, présentée par M. Georges Champetier.

La corrélation de topo-information $\mathfrak{T}/\sigma^*$ ne comporte que trois termes distincts de perturbation de site $P(A_i, B_{i1,2}, B_{i3})$ et l'additivité des termes est exceptionnelle. La corrélation $\mathfrak{T}/E_S$ est établie à l'aide d'un modèle du groupe alcoyle où les termes P comprennent des contributions identiques des sites comparables et des termes d'interaction des atomes non liés. Les interactions sont de trois types et, *a priori*, identiques pour chaque type. Deux corrélations $\mathfrak{T}/E_S$ très satisfaisantes sont établies. Les valeurs de $E_S$ élevées usuelles ($-C(Et)_3$ et $-C(t\,Bu(Me)_2)$) paraissent sous-estimées.

De nombreux systèmes de corrélations expérimentales relatifs aux effets de substituants polaires ou stériques [1] sont largement utilisés mais la cohérence des effets de groupe, l'additivité des effets et l'importance des termes d'interaction, sont encore matière d'interprétation.

Dans cette Note, nous proposons l'étude de ces problèmes par la recherche de corrélation de « topologie-information » qui dégagent les actions respectives des sites α et β, des radicaux alcoyle à l'intérieur des paramètres $\sigma^*$ et $E_S$.

1. Corrélation par systématique de sites et population expérimentale. — Depuis 1967, nous avons montré que les données expérimentales peuvent être reliées à la topologie, chaque site topologique étant associé à un vecteur information [2]. Ceci revient à valuer tous les sites d'un groupe chimique ou alcoyle usuel.

Pour une systématique de sites, ces derniers doivent être totalement ordonnés. Dans le système DARC, toute structure chimique est modélisable par un graphe chromatique pour lequel l'environnement $\mathcal{E}$ d'un foyer FO est organisé en couches concentriques dénommées alternativement A et B. Les coordonnées topologiques *i* et *j* repèrent sans ambiguïté, chaque site $A_i$ et $B_{ij}$ de l'environnement [3].

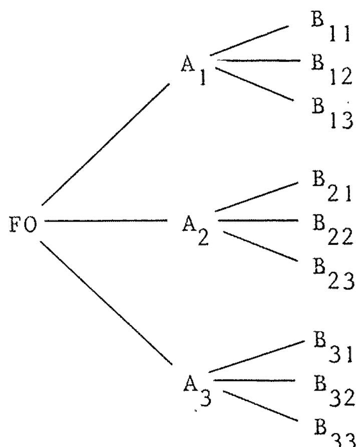



Fig. 1. — ELCO ou graphe ordonné d'un environnement $E_B$.

Dans la méthode de corrélation DARC/PELCO ([2 b]), la perturbation de propriété résultant de la substitution formelle d'un composé dans une série, est estimée. On dégage par récurrence l'ensemble des termes de perturbation associés aux différents sites de l'environnement.

Ici, à un traitement PELCO suivi d'une interprétation ultérieure, nous avons préféré, vu l'étroitesse de la population d'alcoyle du premier $E_B$ [35 radicaux dont 12 dans l'empreinte expérimentale (*fig.* 2)], supposer deux modèles simples *a priori*. Celui propre aux σ* est direct, celui des $E_S$ est élémentaire mais satisfaisant.

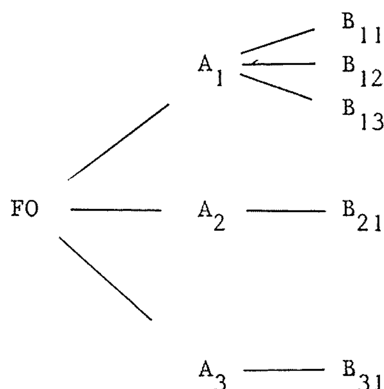



Fig. 2. — Empreinte de la population expérimentale.

2. Corrélation 𝔗/σ* des radicaux alcoyle. — La corrélation 𝔗/σ* établie à partir de toutes les valeurs expérimentales de σ* rassemblées dans le tableau, a un coefficient *r* de 0,9994 et un Ψ de 0,043.

Elle donne les valeurs de perturbations suivantes :

$$P(A_i) = -0{,}099; \qquad P(B_{i1}) = P(B_{i2}) = -0{,}013; \qquad P(B_{13}) = -0{,}041.$$

Aucune interaction entre sites indépendants au sens de la génération DARC n'est mise en évidence, ce qui correspond à l'additivité stricte des valeurs de sites internes à la matrice. Toutefois cette corrélation montre que l'influence du site $B_{13}$ est plus importante que celles des sites $B_{i1}$ et $B_{i2}$. La *proférence* porte sur dix autres composés dont le plus substitué correspond à l'empreinte $-C$ (*t* Bu) $(Et)_2$. Les valeurs prévues sont très fiables en raison de l'absence d'interaction explicite.

3. Corrélation 𝔗/$E_S$ des radicaux alcoyle. — La relation entre la topologie et le paramètre $E_S$ est *a priori* plus complexe. Divers travaux récents apportent des solutions partielles dans ce domaine ([4]). Pour notre part nous postulons dans le modèle simple, proposé ici, des termes d'interaction que nous faisons apparaître en scindant toute *perturbation due à l'introduction d'un site en une contribution effective de ce site et en interactions implicites*. Ces interactions s'exercent sur les sites précédemment générés et qui lui sont non liés. Ainsi,

$$\text{Perturbation } P(A_2) = \text{Contribution } C(A_2) + \text{Interaction } I(A_1 - A_2).$$

TABLEAU

*Paramètres σ* et $E_S$ de quelques radicaux alcoyle α, β substitués*

| Radical alcoyle | DEL | $\sigma^*_{exp}$ ([d]) | $\sigma^*_{calc}$ ([d]) | $E_{S\,exp}$ ([a]) | $E_{S\,calc}$ ([e]) corrélation I | $E_{S\,calc}$ ([f]) corrélation II |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $-CH_3$ | 0000 | 0,000 | −0,000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $-CH_2$-Me | 1000 | −0,100 | −0,100 | −0,07 | − 0,08 | −0,07 |
| $-CH_2Et$ | 1100 | −0,115 | −0,112 | −0,36 | −0,36 | −0,36 |
| $-CH_2$-*i*Pr | 1110 | −0,125 | −0,125 | −0,93 | −0,92 | −0,94 |
| $-CH_2$-*t*Bu | 1111 | −0,165 | −0,165 | −1,74 | −1,75 | −1,81 |
| $-CH(Me)_2$ | 2000 | −0,190 | −0,200 | −0,47 | −0,46 | −0,54 |
| −CH (Et) (Me) | 2100 | −0,210 | −0,213 | −1,13 | −1,14 | −1,14 |
| −CH (*i*Pr) (Me) | 2110 | – | −0,225 | – | −2,10 | −2,03 |
| −CH (*t*Bu) (Me) | 2111 | – | −0,265 | −3,33 | −3,34 | −3,27 |
| $-CH(Et)_2$ | 2200 | −0,225 | −0,225 | −1,98 | −1,98 | −1,98 |
| −CH (*i*Pr) (Et) | 2210 | – | −0,238 | – | −3,10 | −3,11 |
| −CH (*t*Bu) (Et) | 2211 | – | −0,278 | – | −4,50 | −4,53 |
| $-C(Me)_3$ | 3000 | −0,300 | −0,300 | −1,54 | – | −1,41 |
| $-C(Et)(Me)_2$ | 3100 | −0,310 ([b]) | −0,312 | −2,17 ([b]) | – | −2,32 |
| $-C(tBu)(Me)_2$ | 3111 | −0,365 ([c]) | −0,365 | −3,9 | – | −5,01 |
| $-C(Et)_3$ | 3300 | −0,335 ([c]) | −0,338 | −3,8 | – | −4,86 |

([a]) Valeurs calculées par R. W. Taft ([1]).
([b]) Valeurs déterminées par N. B. Chapman, J. R. Lee et J. Shorter ([5]).
([c]) Valeurs déterminées d'après une corrélation $\nu_{C=O}$-topologie, par J. E. Dubois et P. Guillaume ([6])
([d]) Corrélation établie pour tous les radicaux ($r$ = 0,9994, Ψ = 0,043).
([e]) Corrélation établie pour les radicaux primaires et secondaires ($r$ = 0,99997, Ψ = 0,013).
([f]) Corrélation établie pour tous les radicaux sauf $C(tBu)(Me)_2$ et $-C(Et)_3$ ($r$ = 0,997, Ψ = 0,11).

Nous distinguons ici trois types d'interaction entre (*a*) *les sites de rang n et les sites de rang n*−1, (*b*) *les sites de rang n géminés et* (*c*) *les sites de rang n non géminés.*

*Nous faisons l'hypothèse que les contributions des sites de même rang sont identiques et que les interactions de même type ont même valeur,*

$$C(A_i) = C(A_{i'}), \qquad I(A_i - A_{i'}) = I(A_i - A_{i''}),$$
$$C(B_{ij}) = C(B_{i'j'}) \qquad I(B_{ij} - B_{ij'}) = I(B_{i'j} - B_{i'j'}).$$

Avec ce modèle élémentaire, on constate que les deux corrélations proposées sont établies avec deux valeurs de contributions et quatre valeurs d'interactions. Pour les radicaux primaires et secondaires on a $r$ = 0,99997 et Ψ = 0,013 (corrélation I). Si on ajoute à ces radicaux, les radicaux tertiaires $-C(Me)_3$ et $-C(Et)(Me)_2$ la corrélation est encore satisfaisante (corrélation II : $r$ = 0,997 et Ψ = 0,11) (tableau).

Elles donnent les valeurs de contribution et d'interactions implicites suivantes :

| | Corrélation I | Corrélation II |
|---|---|---|
| $C(A_i)$ | −0,08 | −0,07 |
| $C(B_{ij})$ | −0,28 | −0,29 |
| $I(A_i - A_{i'})$ | −0,30 | −0,40 |
| $I(A_i - B_{i'j})$ | −0,40 | −0,31 |
| $I(B_{ij} - B_{ij'})$ | −0,28 | −0,29 |
| $I(B_{i'j} - B_{i'1})$ | −0,16 | −0,24 |

Les valeurs de $E_S$ calculées pour $-C(Et)_3$ (−4,86) et $-C$ (*t* Bu) $(Me)_2$ (−5,01) sont beaucoup plus élevées que les valeurs expérimentales usuelles qui sont probablement trop faibles.

L'ensemble de la liste des valeurs expérimentales $E_S$, surtout pour les $E_S$ tertiaires, est à revoir et à rendre plus homogène avant que ne soit analysées en détail les divergences sur les $E_S$ tertiaires élevés.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) R. W. TAFT, Jr., *Steric Effects in Organic Chemistry*, ed. M. S. NEWMAN, John Wiley, New York, 1956, p. 456.

(2) (*a*) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1019; (*b*) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et A. ARANDA, *J. Chim. Phys.*, 1973, p. 1608 et 1616.

(3) (*a*) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764; (*b*) J. E. DUBOIS, *Entropie*, 25, 1969, p. 12; (*c*) J. E. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900, 905, et 913; (*d*) J. E. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 839; (*e*) J. E. DUBOIS, H. VIELLARD et A. PANAYE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1988 et 1996.

(4) (*a*) T. FUJITA, C. TAKAYAMA et M. NAKAJIMA, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1623; (*b*) R. FELLOUS et R. LUFT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 5593; (*c*) G. M. UNDERWOOD, A. K. CHAN, T. GREEN, C. R. WATTS et C. A. KINGSBURY, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 2735; (*d*) DE LOS F. DETAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 1254.

(5) N. B. CHAPMAN, J. R. LEE et J. SHORTER, *J. Chem. Soc.*, B, 1969, p. 778.

(6) J. E. DUBOIS et P. GUILLAUME, (à paraître).

*Laboratoire de Chimie organique physique*
*de l'Université de Paris VII,*
*associé au C. N. R. S.,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la transition vitreuse de réticulats modèles.* Note (*) de MM. **François Rietsch**, **Denis Daveloose** et **Daniel Froelich**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la variation de la température de transition vitreuse de gels de polystyrène obtenus par copolymérisation séquencée anionique du styrène avec le divinyl-benzène, en fonction de la masse moléculaire moyenne en nombre des chaînes entre points de réticulation, a permis de mettre en évidence l'influence d'un effet d'encombrement des chaînes lié à la fonctionnalité élevée de ces réticulats.

Une récente théorie publiée par A. J. Chompff [1] propose de relier la température de transition vitreuse ($T_g$) d'un polymère réticulé amorphe ou semi-cristallin, à des paramètres de structure du réseau et de prévoir la variation de $T_g$ avec la composition chimique du réticulat. Dans cette théorie, l'auteur utilise le concept de volume libre des segments de la chaîne macromoléculaire, et définit un segment équivalent qui porte l'excès de volume libre des bouts de chaîne. Les résultats expérimentaux publiés par Fox et Flory [2] conduisent ainsi à un segment équivalent formé de trois unités monomères, dans le cas de réticulats de polystyrène préparés par copolymérisation radicalaire. Cette méthode de préparation présente cependant l'inconvénient majeur de conduire à un réseau de structure mal défini, voire inhomogène, et dont la taille des mailles est fortement polydisperse. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude similaire sur des gels de polystyrène préparés par copolymérisation anionique de polystyrène et de divinyl-benzène (D. V. B.) [3]. Outre la faible polydispersité des chaînes entre points de réticulation, cette méthode de préparation présente l'avantage essentiel de permettre le prélèvement de chaînes linéaires, avant la réticulation, et de connaître ainsi de façon précise la masse entre points de réticulation. Cette réticulation qui correspond ici à l'adjonction de « $f$ » extrémités de chaînes sur un nodule de D. V. B. de fonctionalité $f$, supprime par ce processus l'excès de volume libre initialement disponible en bout de chaîne, et diminue la mobilité du segment équivalent définie par Chompff.

Le principe d'additivité des volumes libres, permet de décrire la transition vitreuse d'un réseau comme une fonction explicite de la fraction en volume effectif $\varphi$ des bouts de chaîne, des segments intermédiaires de la chaîne, et des points de réticulation (respectivement repérés par les indices 1, 2 et 3), du coefficient d'expansion volumique $\alpha_f$, et de la température de transition vitreuse $T_g$ correspondant à chacune de ces entités. Cette loi d'additivité conduit à l'expression suivante :

$$(1)\qquad T_g = \frac{\alpha_{f_1}\varphi_1 T_{g_1} + \alpha_{f_2}\varphi_2 T_{g_2} + \alpha_{f_3}\varphi_3 T_{g_3}}{\alpha_{f_1}\varphi_1 + \alpha_{f_2}\varphi_2 + \alpha_{f_3}\varphi_3}.$$

Dans le cas de polymères linéaires non réticulés, $\varphi_3 = 0$, et la relation (1) s'écrit :

$$(2)\qquad T_g = \frac{\alpha_{f_1}\varphi_1 T_{g_1} + \alpha_{f_2}\varphi_2 T_{g_2}}{\alpha_{f_1}\varphi_1 + \alpha_{f_2}\varphi_2}.$$

La fraction en volume effectif des bouts de chaîne $\varphi_1$ peut être reliée à la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ de la chaîne polymérique par la relation :

$$(3)\qquad \varphi_1 = \frac{2\rho N_a \xi_1}{\overline{M}_n},$$

où : $\xi_1$ définit le volume effectif occupé en bout de chaîne,
$\rho$ la densité du polymère à l'état sec,
$N_a$ le nombre d'Avogadro.

Il est intéressant de représenter la variation $T_g$ en fonction de $\overline{M}n$ par la relation suivante :

(4) $$T_g = T_{g_2} - K/\overline{M}_n,$$

où $T_{g_2}$ correspond à la température de transition vitreuse d'un polymère de masse infinie.

Les relations (2), (3) et (4) conduisent ainsi à l'expression :

$$K = -\frac{d(T_g)}{d(\overline{M}_n^{-1})} = \frac{\alpha_{f_1}\alpha_{f_2}(T_{g_2}-T_{g_1})}{(\alpha_{f_1}\varphi_1+\alpha_{f_2}\varphi_2)^2} 2\rho N_a \xi_1.$$

La valeur limite de K pour un polymère de masse infinie devient :

(5) $$K = -\left[\frac{dT_g}{d(\overline{M}_n^{-1})}\right]_{\varphi_1=0} = \frac{\alpha_{f_1}}{\alpha_{f_2}}(T_{g_2}-T_{g_1}) 2\rho N_a \xi_1.$$

Dans le cas d'un réticulat idéal, ne comportant ni chaînes pendantes, ni enchevêtrements dans le réseau, on peut écrire :

(6) $$\varphi_1 = 0 \quad \text{et} \quad \varphi_3 = \frac{2\rho N_a \xi_1'}{\overline{M}_n},$$

où $\xi_1$ représente le volume effectif d'un bout de chaîne « bloqué » par la réticulation.

En supposant comme le fait Chompff que la température de transition vitreuse $T_{g_3}$ est supérieure à $T_g$, l'expression (1) pourra s'écrire de la façon suivante :

(7) $$T_g = \frac{\alpha_{f_2}\varphi_2 T_{g_2} + f_{g_3}\varphi_3}{\alpha_{f_2}\varphi_2},$$

où $f_{g_3}$ représente la fraction en volume libre des points de réticulation à la température $T = T_{g_3}$.

La variation de $T_g$ en fonction de $\overline{M}_n$ s'exprimera empiriquement comme dans le cas précédent, par la relation :

(8) $$T_g = T_{g_2'} + K'/\overline{M}_n,$$

où $Tg_{g_2'}$ correspond à la température de transition vitreuse d'un réticulat de masse infinie.

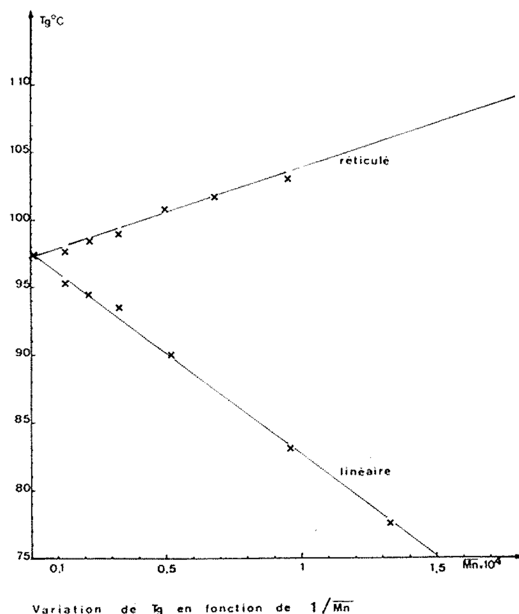
Finalement les relations (6), (7) et (8) conduisent à l'expression suivante :

(9) $$K' = \left[\frac{dT_g}{d(\overline{M}_n^{-1})}\right]_{\varphi_3=0} = \frac{f_g}{\alpha_{f_2}} 2\rho N_a \xi_1',$$

où $f_g = f_{g_1} = f_{g_2} = f_{g_3}$ comme l'admet la théorie du volume libre.

Ainsi l'étude de la variation de $T_g$ en fonction de $\overline{M}_n^{-1}$ pour des chaînes linéaires et des réticulats permet de déterminer K et K', et de calculer $\xi_1$ et $\xi'_1$.

Les mesures de $T_g$ ont été effectuées à l'aide d'un appareil d'analyse enthalpique différentielle « Perkin-Elmer » modèle D. S. C.-2-. Les températures de transition vitreuse ont été définies arbitrairement, par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion. Afin d'augmenter la précision des résultats, nous avons extrapolé les valeurs ainsi obtenues, à des vitesses de chauffe nulles.




Variation de Tg en fonction de $1/\overline{Mn}$

Les résultats ainsi obtenus sont reportés sur la figure où nous avons porté les valeurs des transitions vitreuses de polymères linéaires et réticulés de différentes masses moléculaires.

On remarque que les valeurs de $T_g$, extrapolées à masse infinie, pour les polymères linéaires et les réticulats, sont égales à $T_g = 97,5°C$, et que par conséquent $T_{g_2} = T_{g'_2}$ dans les relations (4) et (8).

D'autre part la valeur de K correspondant aux polymères linéaires, égale à $-1,5.10^5$, est sensiblement plus élevée que celles obtenues par différents auteurs. Cette différence peut être imputable à la méthode de détermination de $T_g$. Il paraît également évident que la détermination de $T_g$, qui est une grandeur à caractère phénoménologique, est très arbitraire et dépend étroitement des conditions expérimentales mises en œuvre.

La valeur de $K' = 2,15.10^5$, ne peut être comparée aux résultats obtenus par d'autres auteurs, car la structure de nos réticulats est notablement différente de celle obtenue par copolymérisation radicalaire. En général ces auteurs ont représenté la variation de $T_g$ en fonction de la densité en points de réticulation par unité de volume, grandeur mal définie dans notre cas où il est plus intéressant de faire intervenir $\overline{Mn}$, qui est une grandeur mesurable.

Afin de pouvoir calculer $\xi_1$ et $\xi'_1$ à partir de K et K', nous avons adopté les valeurs usuelles pour les paramètres qui sont les suivantes :

$$\alpha_{f_2} = 4.10^{-4}\ {}^0\mathrm{C}^{-1},$$

$$\mathrm{T}_{g_2} = 97{,}5\,{}^0\mathrm{C},$$

$$f_g = 0{,}025.$$

Les valeurs de $\alpha_{f_1}$ et de $\mathrm{T}_{g_1}$, inspirées des résultats de Fox et Loshaek ([4]), et Ueberreiter et Kanig ([5]), ont été ajustées dans l'expression (5) de façon à obtenir une valeur calculée de K la plus voisine de la valeur expérimentale. Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$\rho\,\mathrm{Na}\,\xi_1 = 548$ dans le cas de polymère linéaire, ce qui correspond à un segment équivalent voisin de cinq à six unités monomères.

$\rho\,\mathrm{N}_a\,\xi'_1 = 1\,720$ dans le cas de réticulats conduisant à un segment équivalent formé de 16 à 17 unités monomères.

Cette valeur de $\xi'_1$ notablement plus élevée que celle de $\xi_1$, peut être reliée à un effet d'encombrement des chaînes au voisinage des nodules de D. V. B., provoqué par la fonctionalité élevée de nos réticulats. Une telle hypothèse impliquerait l'existence dans l'expression de $\mathrm{T}_g$ d'une variable supplémentaire liée à la fonctionalité de ces réticulats.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous envisageons de poursuivre des mesures sur des réticulats de fonctionalité variable et contrôlée, ainsi que sur des polymères en étoile.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(1) *Polymer Networks-Structure and Mechanical Properties*, Ed. A. J. Chompff and S. Newman, Plenum Press, 1971, p. 145-190.
(2) T. G. Fox et P. J. Flory, *J. Polymer. Sci.*, 14, 1954, p. 315.
(3) P. Weiss, G. Hild, J. Herz et P. Rempp, *Die makromolekulare Chemie*, *Band*, 135, 1970, p. 249.
(4) T. G. Fox et S. Loshaek, *J. Polymer. Sci.*, 15, 1955, p. 371.
(5) K. Ueberreiter et G. Kanig, *J. Colloid. Sci.*, 7, 1952, p. 569.

*Laboratoire de physique macromoléculaire,*
*Université des Sciences et Techniques de Lille,*
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

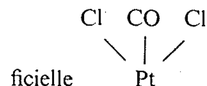
CATALYSE. — *Mise en évidence d'une interaction platine-chlore lors de la chloration d'une alumine platinée.* Note (*) de MM. **Michel Primet, Marc Dufaux** et **Michel-Vital Mathieu**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'évolution du spectre infrarouge d'une alumine platinée au cours de sa chloration par le tétrachlorure de carbone a permis de mettre en évidence une fixation de chlore à la surface du métal. Au-dessus de 250°C, cette réaction peut conduire à une volatilisation du platine par formation d'un complexe chloré du métal avec le chlorure d'aluminium. Un traitement par la vapeur d'eau entraîne une hydrolyse du support et du complexe platiné. Une réduction à 500°C sous hydrogène conduit à une déchloration de la surface métallique.

La plupart des catalyseurs de reforming contiennent des quantités plus ou moins importantes de chlore. L'halogène est introduit par l'agent d'imprégnation (acide hexachloroplatinique) et au cours du processus d'activation ([1]). De plus, les charges d'hydrocarbures sont additionnées de traces de produits chlorés afin d'éviter une déchloration trop rapide du catalyseur en présence d'hydrogène. La régénération des catalyseurs usés est améliorée si la combustion des dépôts de coke est suivie par un traitement chlorant ([2]). S'il est généralement admis que la présence de chlore exalte l'acidité du support, peu d'informations concernant les interactions platine-chlore ont été publiées. Il nous a donc paru souhaitable d'entreprendre l'étude des modifications apportées par la chloration à l'état du platine déposé sur alumine.

Le solide $Pt/Al_2O_3$ (solide A) a été obtenu en réduisant à 500°C sous hydrogène une alumine (« Degussa » P 110 C) imprégnée par l'acide hexachloroplatinique afin d'obtenir une teneur en métal proche de 10 %. La taille moyenne des particules est de 30 Å, la dispersion de la phase métallique atteint 35 %.

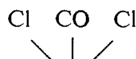
L'action à 25°C de $CCl_4$ sur le solide A fournit un spectre infrarouge présentant une faible bande à 2 137 $cm^{-1}$ (*fig.* 1 A). Si la température de traitement sous $CCl_4$ croît, l'intensité de cette bande augmente jusqu'à 250°C. Or, il a été montré ([3]) qu'au-dessous de 230°C, l'action de $CCl_4$ sur alumine entraîne la formation de phosgène et une chloration superficielle de l'alumine; au-dessus de 230°C, l'attaque du réseau se produit en fournissant du chlorure d'aluminium. L'action du phosgène sur le solide A fournit aussi dès 25°C la bande à 2 137 $cm^{-1}$ ([4]). La chloration du platine par le chlore à température ambiante forme une espèce qui par action de CO conduit à une bande à 2 135 $cm^{-1}$ ([6]), donc très proche de celle observée dans la présente étude. Le spectre infrarouge du composé $(PtCOCl_2)_2$ présente une bande à 2 146 $cm^{-1}$ attribuée à la vibration de valence du monoxyde de carbone. Tous ces faits expérimentaux constituent un faisceau de preuves qui nous permet d'attribuer la bande à 2 137 $cm^{-1}$ à la vibration $\nu_{CO}$ d'une espèce superficielle




Les conditions de formation, la stabilité et le comportement de cette espèce ont été étudiées dans le but de préciser la réaction de chloration du platine.

La chloration du solide A par $CCl_4$ à 200°C a été suivie d'un traitement sous vide à 25°C (solide B). Le spectre du solide B ne comporte que la bande à 2 137 $cm^{-1}$ dans le domaine 2 500-1 200 $cm^{-1}$. Par désorption du solide B à des températures croissantes, l'intensité de la bande à 2 137 $cm^{-1}$ diminue et s'annule au voisinage de 300°C. Une

introduction de CO après chaque désorption régénère la bande précédente; cependant son intensité diminue avec la température de traitement sous vide alors qu'une autre bande vers 2 085 $cm^{-1}$ se développe. Cette dernière doit être attribuée au monoxyde de carbone adsorbé sur du platine métallique. Le traitement sous vide élimine donc principalement le monoxyde de carbone de l'espèce




, puis lorsque la température dépasse 200°C, le chlore est à son tour progressivement éliminé (*fig.* 1 B).

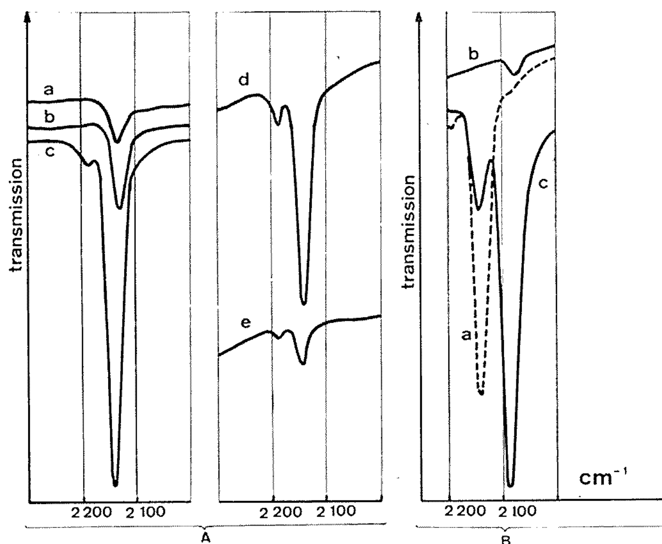



Fig. 1 A. — Action de $CCl_4$ sur le solide A à différentes températures.
(*a*) : 25°C, (*b*) : 150°C, (*c*) : 250°C, (*d*) : 300°C, (*e*) : 400°C.

Fig. 1 B. — Décomposition sous vide du complexe chloré.
(*a*) Solide A chloré par $CCl_4$ à 200°C et évacué à 25°C.
(*b*) Solide B traité sous vide à 500°C.
(*c*) CO irréversiblement adsorbé à température ambiante sur l'échantillon précédent (*b*).

Lorsque la chloration par $CCl_4$ a lieu au-dessus de 250°C, la bande à 2 137 $cm^{-1}$ diminue d'intensité et l'échantillon devient plus transparent (*fig.* 1 A). Vers 400°C, elle a pratiquement disparu, le spectre montre la présence en phase gazeuse de quantités importantes de phosgène et de gaz carbonique. L'échantillon ainsi obtenu est pratiquement blanc alors qu'un dépôt noir se forme sur les parois de la cellule situées à l'extérieur du four. L'action de $CCl_4$ à 400°C sur $Pt/Al_2O_3$ se traduit donc par une perte de métal. Ce départ de platine qui coïncide avec la production de $AlCl_3$ peut s'expliquer à partir des travaux de Papatheodorou [7] : l'action du chlorure d'aluminium sur du chlorure de platine à des températures comprises entre 230 et 380°C conduit à la formation d'un composé gazeux du type $PtAl_2Cl_8$. Il en résulte que le platine de $Pt/Al_2O_3$ devait être chloré préalablement à la formation de $AlCl_3$.

L'action à 200°C de la vapeur d'eau sur le solide B entraîne la disparition de la bande à 2 137 $cm^{-1}$ et son remplacement par un pic à 2 120 $cm^{-1}$ avec un épaulement

à 2 073 $cm^{-1}$. Après évacuation de l'eau à 200°C, le spectre de CO irréversiblement adsorbé présente deux bandes, l'une à 2 120 $cm^{-1}$, l'autre à 2 075 $cm^{-1}$. Cette dernière est due à CO chimisorbé sur le platine métallique; la première se retrouve dans le spectre de CO adsorbé sur une surface de platine précouverte d'oxygène [(4), (8)] et a été attribuée à une espèce du type $Pt\langle{}^{O}_{CO}$. L'hydrolyse de la liaison Pt–Cl avec formation de Pt–OH ou Pt–O déplace la vibration $\nu_{CO}$ de 2 137 à 2 120 $cm^{-1}$ du fait de la différence d'électronégativité entre le chlore et l'oxygène; cette mesure rend également compte de la facilité d'hydrolyse du complexe superficiel initial.

L'action de l'hydrogène sur le solide B se traduit dès 25°C par une diminution de la bande à 2 137 $cm^{-1}$ et son remplacement progressif par un maximum d'absorption à 2 075 $cm^{-1}$ caractéristique de CO adsorbé sur du platine non chloré. A la suite d'une réduction à 500°C sous hydrogène, la bande à 2 137 $cm^{-1}$ est absente du spectre infrarouge. L'adsorption ultérieure de NO fournit une bande à 1 795 $cm^{-1}$ attribuée à une espèce Pt–NO. La fréquence $\nu_{NO}$ ainsi observée est supérieure de 10 $cm^{-1}$ à celle de NO adsorbé sur le solide A (9). Cette augmentation de fréquence par suite de la réduction du complexe chloré indique une diminution de la densité électronique des atomes de platine superficiels dont l'origine peut s'interpréter :

– soit par un effet de support, puisque la chloration augmente fortement l'acidité de Lewis des alumines (10);

– soit par la présence d'atomes de chlore liés au métal même après la réduction sous hydrogène à 500°C;

– soit par une diminution de la taille des particules métalliques à la suite de la décomposition du complexe chloré.

Cette étude montre clairement les possibilités de fixation du chlore sur le platine parallèlement à la chloration de l'alumine par $CCl_4$. La spectrométrie infrarouge permet de mettre en évidence une interaction spécifique halogène-métal alors que la plupart des autres méthodes ne fournissent qu'une indication globale du phénomène de chloration.

(*) Séance du 6 janvier 1975.

(1) A. G. Goble et P. A. Lawrance, *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis*, North Holland Pub. Company, Amsterdam, 1, 1965, p. 320; A. G. Goble et M. J. Holmes, Brevet français n° 1.336.995, 1962.

(2) J. B. Peri, Communication personnelle.

(3) J. Basset, M. V. Mathieu et M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 611.

(4) M. Primet, J. M. Basset, M. V. Mathieu et M. Prettre, *J. Catalysis*, 29, 1973, p. 213.

(5) R. J. Irving et E. A. Magnusson, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2283.

(6) R. P. Eischens, *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis*, North Holland Pub. Company, Amsterdam, 1, 1965, p. 335.

(7) G. N. Papatheodorou, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 1899.

(8) E. Kikuchi, P. C. Flynn et S. E. Wanke, *J. Catalysis*, 34, 1974, p. 132.

(9) M. Primet, E. Garbowski, J. M. Basset et M. V. Mathieu, *J. Amer. Chem. Soc.* (soumis pour publication).

(10) J. Basset, C. Naccache, M. V. Mathieu et M. Prettre, *J. Phys. Chim.*, 66, 1969, p. 1522.

*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
*C. N. R. S.,*
39, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Solubilité et constantes d'acidité des acides nitrilotriacétique et éthylène diaminetétracétique en milieu* $NaClO_4$. Note (*) de Mme **Janine Lagrange** et M. **Philippe Lagrange**, transmise par M. Gaston Charlot.

Les constantes apparentes d'acidité du NTA et de l'EDTA sont déterminées en milieu $NaClO_4$ 3 M, à 25°C, par potentiométrie, spectrophotométrie et mesures de solubilité.

L'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA) sont des chélatants couramment utilisés en chimie analytique [(1), (2)]. Les études de formation de complexes avec ces coordinats (stabilité et cinétique) ne peuvent être entreprises que si l'on connait leurs constantes d'acidité. Ayant à faire un travail en milieu acide ($0,5 < pH < 4$) nous avons choisi un électrolyte support concentré $NaClO_4$ 3M qui a un faible pouvoir complexant et qui à cette concentration stabilise les facteurs d'activité. Nous avons déterminé à 25°C dans ce milieu les constantes $K_{1n}$ successives acido-basiques des deux acides :

$$K_{1n} = \frac{[H_n L]}{[H][H_{n-1} L]}$$

correspondant aux équilibres :



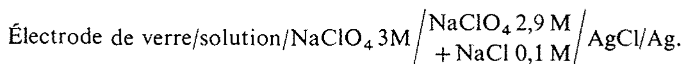
$$H + H_{n-1} L \rightleftarrows H_n L$$

(en ne faisant pas figurer ici la charge électrique des différentes espèces). Dans ces conditions, la forme moléculaire du NTA, $C_6H_9O_6N$ est $H_3L$ et celle de l'EDTA, $C_{10}H_{16}O_8N_2$ est $H_4L$. Les différentes espèces à envisager pour le NTA sont $L^{3-}$, $HL^{2-}$, $H_2L^-$, $H_3L$ et $H_4L^+$ et pour l'EDTA $L^{4-}$, $HL^{3-}$, $H_2L^{2-}$, $H_3L^-$, $H_4L$, $H_5L^+$ et $H_6L^{2+}$.

Potentiométrie. — Des solutions d'EDTA et de NTA $10^{-2}$ M ont été dosées par la soude N en milieu $NaClO_4$, la force ionique étant maintenue égale à 3. La concentration des ions $H^+$ en fonction du nombre *a* mole de NaOH ajouté par mole d'acide est mesurée à l'aide de la pile :

$$\text{Électrode de verre/solution/}NaClO_4\ 3M \Big/ \begin{matrix} NaClO_4\ 2,9\ M \\ +NaCl\ 0,1\ M \end{matrix} \Big/ AgCl/Ag.$$

Les mesures de f. é. m. sont faites à 0,2 mV près. Les constantes $K_{11}$ et $K_{12}$ de l'EDTA sont déterminées pour $10^{-9}\ M \leqq [H^+] \leqq 10^{-6}\ M$ en faisant un calcul de moindres carrés portant sur le système d'équations :



$$\frac{1}{K_{11}} \frac{4c - ac - [H^+] + [OH^-]}{(ac - 3c + [H^+] - [OH^-])[H^+]} + K_{12} \frac{(2c - ca - [H^+] + [OH^-])[H^+]}{ac - 3c + [H^+] - [OH^-]} = 1,$$

où *c* est la concentration analytique en acide et avec

$$[H^+][OH^-] = 6,31.10^{-15}\ (^3).$$

Les constantes $K_{13}$, $K_{14}$, $K_{15}$ de l'EDTA sont déterminées dans la zone

$$10^{-4}\,M \leqq [H^+] \leqq 10^{-2,4}\,M$$

en résolvant

$$\frac{1}{K_{14}}(c[H^+]-ca[H^+]-[H^+]^2)+\frac{1}{K_{14}K_{13}}(2c-ca-[H^+]) -K_{15}(c[H^+]^3+[H^+]^4+ca[H^+]^3)=ca[H^+]^2+[H^+]^3.$$

Un calcul de moindres carrés linéaires permet de déterminer les meilleures valeurs des paramètres $1/K_{14}$, $1/K_{14}\,K_{13}$ et $K_{15}$.

Les constantes d'acidité du NTA ont été déterminées de façon analogue : la constante $K_{11}$ dans le domaine $10^{-10}M \leqq [H^+] \leqq 10^{-8}M$ où seul les espèces $L^{3-}$ et $HL^{2-}$ du NTA coexistent alors que $K_{12}$, $K_{13}$ et $K_{14}$ ont été calculées pour

$$10^{-6}\,M \leqq [H^+] \leqq 10^{-2,2}\,M.$$

L'ensemble des résultats est donné dans le tableau.

Tableau

| | | Potentiométrie | Spectrophotométrie | Solubilité |
|---|---|---|---|---|
| EDTA | $\log K_{11}$ ..... | 9,04 ± 0,05 | – | – |
| | $\log K_{12}$ ..... | 7,00 ± 0,05 | – | – |
| | $\log K_{13}$ ..... | 2,51 ± 0,04 | – | – |
| | $\log K_{14}$ ..... | 2,13 ± 0,03 | – | – |
| | $\log K_{15}$ ..... | 1,70 ± 0,03 | 1,2 ± 0,7 | 1,75 ± 0,03 |
| | $\log K_{16}$ ..... | – | 0,43 ± 0,15 | 0,15 ± 0,15 |
| NTA | $\log K_{11}$ ..... | 9,17 ± 0,04 | – | – |
| | $\log K_{12}$ ..... | 2,63 ± 0,02 | – | 2,61 ± 0,10 |
| | $\log K_{13}$ ..... | 2,05 ± 0,05 | – | 2,14 ± 0,05 |
| | $\log K_{14}$ ..... | 1,42 ± 0,12 | – | 1,27 ± 0,03 |

Spectrophotométrie. — Cette méthode n'a pu être appliquée qu'à l'EDTA en milieu acide. Les mesures des coefficients d'absorption molaires apparents $\varepsilon_i$ à 220 nm de solutions d'EDTA à la concentration analytique $c = 10^{-3}$ M et des concentrations variables en $H^+$ comprises entre 0,1 et 1 M ont permis de déterminer $K_{16}$ et une valeur approchée de $K_{15}$. Ces constantes sont calculées en rendant minimale l'expression :

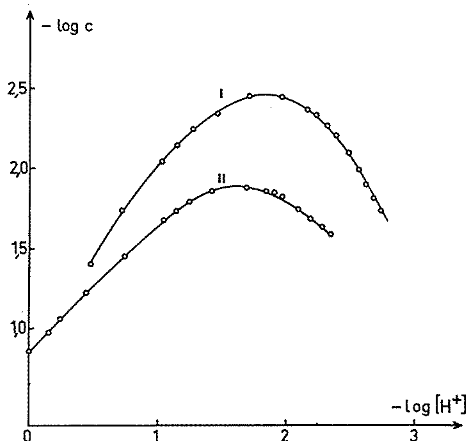
$$S_\varepsilon = \sum\left(\frac{c\,\varepsilon_i-\varepsilon_1[H_4L]-\varepsilon_2[H_5L^+]-\varepsilon_3[H_6L^{++}]}{c\,\varepsilon_i}\right)^2,$$

$\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$ et $\varepsilon_3$ étant les coefficients molaires d'absorption à 220 nm de $H_4L$, $H_5L^+$ et $H_6L^{++}$. Le minimum de $S_\varepsilon$ est obtenu pour $\varepsilon_1 = 180$, $\varepsilon_2 = 250$, $\varepsilon_3 = 53$ avec $K_{16} = 2{,}70$ et $K_{15} = 14{,}7$. Ces valeurs sont reportées dans le tableau.

Mesures de solubilité. — Des solutions $NaClO_4$ (3-B) M, $HClO_4$ BM avec $0 \leqq B \leqq 1$ ont été agitées pendant quatre semaines en présence d'EDTA (ou de NTA) solide. Après agitation, nous mesurons pour chaque solution la concentration en ions $H^+$ par pH métrie

et après filtration puis neutralisation la concentration en EDTA (ou NTA) du filtrat. L'EDTA est dosé par une solution étalon de $Zn^{++}$ et la concentration en NTA est déterminée par dosage acidobasique [4].

Les résultats sont reportés à la figure. Nous donnons à titre d'exemple l'interprétation des résultats obtenus pour l'EDTA.




Solubilité de l'EDTA (I) et du NTA (II) en fonction de l'acidité.

Dans le domaine d'étude la forme $H_4L$ est la plus insoluble, ce résultat est confirmé *a posteriori* par les calculs ainsi que par diffraction de RX de poudre. La solubilité de $H_4L$ est égale à

$$S_{H_4L} = \frac{c}{[H^+]^2 K_{15} K_{16} + [H^+] K_{15} + 1 + (1/[H^+] K_{14}) + (1/[H^+]^2 K_{13} K_{14})}$$

avec $c$ concentration analytique de l'EDTA.

Si nous donnons des valeurs à $K_{16}$, $K_{15}$, $K_{14}$ et $K_{13}$ et si pour chaque solution étudiée nous avons mesuré $c$ et $[H^+]$, il est possible de calculer une valeur $S_i$ de la solubilité de $H_4L$ et une valeur moyenne $\bar{S}_i$ pour l'ensemble des solutions étudiées. En donnant à $K_{13}$ et $K_{14}$ les valeurs déterminées en potentiométrie nous avons recherché systématiquement les valeurs de $K_{16}$ et $K_{15}$ qui rendaient minimum l'expression :

$$\sum \left( \frac{\bar{S}_i - S_i}{\bar{S}_i} \right)^2.$$

Les meilleures valeurs trouvées pour $K_{16}$ et $K_{15}$ sont reportées dans le tableau, pour ces valeurs

$$\bar{S}_i = S_{H_4L} = 0{,}00132 \pm 0{,}00005 \,\text{mol.dm}^{-3}.$$

Les constantes $K_{12}$, $K_{13}$ et $K_{14}$ du NTA ont été déterminées de façon analogue. Dans la zone d'acidité étudiée, l'espèce la plus insoluble est $H_3L$. Les valeurs des constantes

d'acidité sont reportées dans le tableau. On a alors

$$\bar{S}_i = S_{H_3L} = 0{,}00732 \pm 0{,}00030 \,\text{mol.dm}^{-3}.$$

*En conclusion*, le tableau montre l'accord entre les différentes valeurs des $K_{1n}$ obtenues par les trois méthodes. De plus les valeurs des constantes prouvent qu'il est impossible en milieu acide de négliger les espèces cationiques de l'EDTA et du NTA (correspondant à la protonation de l'azote) comme le font certains auteurs.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) L. G. Sillen et A. E. Martell, *Stability constants*, 1re éd. (*The chemical society*, Londres, 1964).
(2) L. G. Sillen et A. E. Martell, *Stability constants, supplément* n° 1, 1re éd. (*The chemical society*, Londres, 1971).
(3) R. Fischer, *Thèse*, Strasbourg, 1967.
(4) G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 1967, 50, p. 2333.

*E. R. A.* 166, *Institut de Chimie*,
1, *rue Blaise-Pascal*,
67 *Strasbourg*.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Étude de la propagation du gaz vecteur dans une colonne dont la section varie linéairement avec l'abscisse longitudinale.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Michel Jourlin** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Gaston Charlot.

En chromatographie en phase gazeuse préparative, le problème des colonnes à diamètre variable est abordé. La théorie de la propagation du gaz vecteur est élaborée dans le cas où la section diminue de façon linéaire le long de la colonne. Une colonne est réalisée en utilisant plusieurs tronçons de diamètre constant choisis de plus en plus petits. Les valeurs expérimentales des temps de propagation de l'air concordent assez bien avec les valeurs correspondantes calculées.

Dans le cadre de la chromatographie en phase gazeuse préparative, plusieurs auteurs [(1) à (4)] ont proposé l'utilisation de colonnes dont la section décroît de façon longitudinale. Il est raisonnable d'espérer obtenir avec cette répartition de phase stationnaire une meilleure efficacité de séparation, pour une masse donnée de solvant dans la colonne; en effet, la présence d'une quantité de solvant plus importante vers l'entrée de la colonne, où la concentration en soluté est élevée, permet de reculer la limite de saturation, nuisible à la séparation.

Nous nous sommes proposé d'étudier le rôle joué par les divers facteurs qui influencent le comportement de colonnes dont la section varie linéairement avec l'abscisse longitudinale, et d'aborder dans une première étape la propagation du gaz vecteur.

THÉORIE DE LA PROPAGATION. — Les hypothèses simplificatrices suivantes ont été admises :

— la propagation du gaz vecteur a lieu de façon unidirectionnelle,

— le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait et obéit à la loi de Boyle-Mariotte.

— le régime de l'écoulement est laminaire et la valeur de la vitesse linéaire du gaz est définie par la relation de Darcy,

— le régime de la propagation est stationnaire,

— le gaz vecteur ne forme pas de solution avec le solvant,

— la perméabilité de la colonne est proportionnelle à sa section.

Soient : U, la vitesse linéaire du gaz vecteur,

S, la section de la colonne,

K, la perméabilité de la colonne,

P, la pression.

Ces grandeurs seront affectées d'indices correspondant à l'abscisse longitudinale $x$ de la colonne de longueur L.

Le temps de passage du gaz vecteur $t_{gv}$ s'exprime par

$$t_{gv} = \int_0^{t_{gv}} dt = \int_0^{L} \frac{dx}{U_x}. \qquad (1)$$

La loi de Darcy s'écrit :

$$U_x = -\frac{K}{\eta}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_x. \qquad (2)$$

La perméabilité étant proportionnelle à la section, on a

(3) $$K_x = K_0 - \frac{x}{L}(K_0 - K_L).$$

Par combinaison des relations (2) et (3), la vitesse à l'abscisse $x$ devient égale à

(4) $$U_x = \frac{1}{\eta}\left[\frac{x}{L}(K_0 - K_L) - K_0\right]\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_x.$$

La conservation du gaz vecteur permet d'écrire :

(5) $$U_x P_x S_x = U_L P_L S_L.$$

L'équation (4), en tenant compte de la relation (5), permet d'obtenir l'équation différentielle (6) :

(6) $$P\,dP = -U_L P_L K_L \eta \left[K_0 - \frac{x}{L}(K_0 - K_L)\right]^{-1} dx.$$

L'intégration de l'équation (6) réalisée de façon indéfinie, s'écrit :

(7) $$\int P\,dP = -U_L P_L K_L \eta \left[K_0 - \frac{x}{L}(K_0 - K_L)\right]^{-1}\left(\frac{L}{K_0 - K_L}\right).$$

Nous choisissons successivement comme bornes d'intégration : d'une part 0 et L pour l'abscisse $P_e$ et $P_s$ pour la pression; d'autre part $P_e$, $P_x$, 0 et $x$.

Puis nous effectuons le rapport des deux expressions, et il en résulte la relation :

(8) $$\frac{P_x^2 - P_0^2}{P_L^2 - P_0^2} = \frac{[K_0 - (x/L)(K_0 - K_L)]^{-1} - K_0^{-1}}{K_L^{-1} - K_0^{-1}}.$$

On déduit de cette relation (8) une expression de la pression en fonction de l'abscisse $x$ et des paramètres :

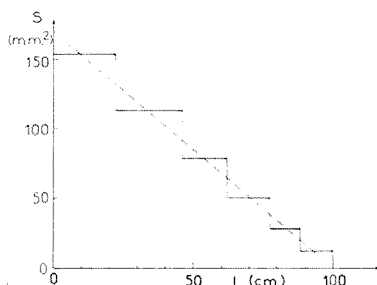
(9) $$P_x = \left[P_0^2 + (P_L^2 - P_0^2)\frac{[1 - (x/L)(1 - (K_L/K_0))]^{-1} - 1}{(K_0/K_L) - 1}\right]^{1/2}.$$

L'équation (1), en tenant compte des expressions (3), (5) et (9), permet de calculer le temps de passage du gaz vecteur $t_{gv}$ dans la colonne :

(10) $$t_{gv} = \frac{1}{U_L P_L}\frac{K_0}{K_L}\int_0^L\left[1 - \frac{x}{L}\left(1 - \frac{K_L}{K_0}\right)\right] \times \left\{P_0^2 + (P_L^2 - P_0^2)\frac{[1 - (x/L)(1 - (K_L/K_0))]^{-1} - 1}{(K_0/K_L) - 1}\right\}^{1/2} dx.$$

La relation précédente peut s'écrire de façon simplifiée :

(11) $$t_{gv} = \frac{1}{U_L P_L}\frac{K_0}{K_L}\int_0^L (1 - \alpha x)\sqrt{A + \frac{B}{1 - \alpha x}}\,dx,$$




Variation longitudinale de la section de la colonne.

Trait pointillé : variation théorique linéaire
Trait plein : variation expérimentale choisie, réalisée avec des tronçons de section constante.

en posant

$$A = P_0^2 - \frac{P_L^2 - P_0^2}{(K_0/K_L)-1}, \qquad B = \frac{P_L^2 - P_0^2}{(K_0/K_L)-1}, \qquad \alpha = \frac{1-(K_L/K_0)}{L}.$$

L'intégration, réalisée lorsque A est positif, ce qui correspond à une section décroissante, conduit à

$$(12) \qquad t_{gv} = \frac{1}{U_L P_L} \frac{K_0}{K_L} \frac{B^2}{2\alpha} \times \left[ -P_L(1-\alpha L)^2 - \frac{BP_L(1-\alpha L)}{2A} + \frac{B^2}{4A\sqrt{A}} \operatorname{Log} \frac{P_L+\sqrt{A}}{|P_L-\sqrt{A}|} + P_0 + \frac{BP_0}{2A} - \frac{B^2}{4A\sqrt{A}} \operatorname{Log} \frac{P_0+\sqrt{A}}{|P_0-\sqrt{A}|} \right]$$

L'intégrale obtenue en (12) est intéressante, mais son emploi n'est pas très simple. Nous avons par ailleurs à l'aide de l'ordinateur, réalisé l'intégration graphique de l'équation (10) et ce calcul demeure valable lorsque le signe du gradient de la section est positif ou négatif.

Réalisation expérimentale et résultats. — Les grosses difficultés qu'entraînerait la construction d'une colonne dont la section varie selon la loi linéaire présentée ci-dessus, nous ont conduits à réaliser, à l'aide de tronçons de diamètres constants, une colonne dont la variation de section correspond au mieux à la loi de théorique.

La figure montre la variation de diamètre avec l'abscisse longitudinale. Le rapport $K_L/K_0$ est pour cette colonne égal à 0,08.

Les temps de passage du gaz vecteur ont été déterminés expérimentalement et calculés, dans le cas de la colonne à gradient de section décrite précédemment et pour trois colonnes classiques de diamètres constants égaux respectivement à 4, 14 et 10 mm. Ces colonnes correspondent aux sections extrêmes et moyennes de la colonne à gradient de section.

Les quatre colonnes, de longueur égale à 1 m, sont remplies de « Gas Chrom » R, (granulométrie = 45-60 mesh) imprégné en vue d'expériences ultérieures de 5 % de squalane. Les expériences sont conduites avec l'hydrogène comme gaz vecteur, sur un chromatographe « Perkin-Elmer » F 7.

Les résultats sont présentés dans le tableau.

TABLEAU

| Pression d'entrée (bars) | Colonne à gradient de section: $t_{gv}$ calc. (s) | Colonne à gradient de section: $t_{gv}$ expérim. (s) | Colonne classique, diamètre : 4 mm: $t_{gv}$ calc. (s) | Colonne classique, diamètre : 4 mm: $t_{gv}$ expérim. (s) | Colonne classique, diamètre : 10 mm: $t_{gv}$ calc. (s) | Colonne classique, diamètre : 10 mm: $t_{gv}$ expérim. (s) | Colonne classique, diamètre : 14 mm: $t_{gv}$ calc. (s) | Colonne classique, diamètre : 14 mm: $t_{gv}$ expérim. (s) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,20 | – | – | 17,35 | 17,20 | 22,15 | 19,65 | 25,4 | 21 |
| 1,35 | 22,20 | 20,70 | 10,52 | 10,45 | 13,55 | 12,60 | 16,22 | 14,70 |
| 1,56 | 15,20 | 13,72 | 7,20 | 7,04 | 8,95 | 8,55 | 10,90 | 10 |
| 1,84 | 10,80 | 9,60 | 5,14 | 4,98 | 6,04 | 6,10 | 7,69 | 7,55 |
| 2,12 | 8,40 | 7,68 | 3,73 | 3,77 | 4,74 | 4,90 | 6,00 | 6,45 |
| 2,40 | 6,78 | 6,24 | 3,08 | 3,19 | 3,89 | 4,26 | | |

L'examen des valeurs précédentes montre une bonne concordance des valeurs des temps de passage du gaz vecteur calculés et mesurés.

L'erreur absolue et l'erreur relative entre les séries de mesures sont du même ordre de grandeur lorsque l'on considère les colonnes classiques et la colonne à gradient de section, et l'erreur relative est toujours bien inférieure à 10 %.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) G. J. FRISONE, *J. Chromat.*, 6, 1961, p. 97.
(2) M. VERZELE, *J. Chromat.*, 9, 1962, p. 116.
(3) J. C. WALKER, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 226.
(4) Y. U. I. PIRIGOVA, M. Y. SHTAERMAN, D. A. VYAKHIREV, *J. Chromat.*, 58, 1971, p. 107.

*U. E. R. de Sciences,*
23, *rue du Docteur Paul-Michelon,*
*Université de Saint-Étienne.*
42100 *Saint-Étienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du comportement d'un monocristal de molybdène soumis à un cisaillement parallèle à un plan { 110 } dans une direction quelconque de ce plan.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Millour**, **André Kobylanski** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'un monocristal de molybdène est soumis à un cisaillement parallèle à un plan { 110 } dans une direction quelconque de ce plan, la déformation peut être considérée comme la résultante de deux cisaillements suivant les deux directions ⟨ 111 ⟩. Les cisions critiques réduites suivant ces directions dépendent de la direction imposée de cisaillement : la valeur la plus faible est obtenue lorsque le cisaillement est parallèle à ⟨ 100 ⟩. Quelle que soit la direction de cisaillement, les contributions des deux cisaillements suivant les directions ⟨ 111 ⟩ restent dans le même rapport durant toute la déformation.

L'étude de la déformation plastique du molybdène met en évidence à l'ambiante et à plus basse température, l'existence de deux stades de déformation : un stade « 0 » dit « parabolique » correspondant aux faibles déformations et un stade « 1 » dit « linéaire » qui correspond à une déformation facile par déplacement des parties vis des dislocations ([1]).

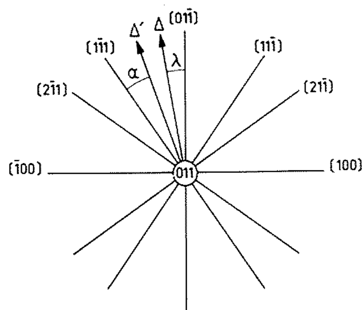



Fig. 1. — Directions cristallographiques dans le plan { 011 } d'un cristal de structure cubique.

L'observation par microscopie optique ou électronique montre que les plans de glissement sont en zone autour de ⟨ 111 ⟩. Cette direction peut donc être considérée comme direction de glissement : ceci correspond au déplacement de dislocations de vecteur de Bürgers $a/2$ ⟨ 111 ⟩. A partir de ces observations, on met en évidence le fait que la déformation n'obéit pas au critère de Schmidt et Boas. En effet, on observe souvent que le glissement se produit suivant des plans correspondant à une faible valeur de la cision réduite ([2]).

Comme le montre la figure 1, le plan { 110 } contient deux directions de glissement ⟨ 111 ⟩ faisant un angle de 71°. Dans certaines conditions de température et de pureté, on a observé des glissements parallèles aux bissectrices de ces directions soit ⟨ 110 ⟩ ou ⟨ 100 ⟩ [([3]), ([4]), ([5])]. On admet alors qu'il s'agit de contributions symétriques de deux glissements suivant les directions ⟨ 111 ⟩; toutefois, dans le cas du glissement suivant ⟨ 100 ⟩, on a

également supposé qu'il pourrait s'agir du glissement de dislocations ayant pour vecteur de Bürgers $a \langle 100 \rangle$. De plus, il existe un phénomène appelé « glissement anormal », correspondant au glissement d'un plan $\{ 110 \}$ ayant un facteur de Schmidt plus faible qu'un autre plan de même type [(6), (7), (8)].

Afin d'approfondir ces questions, nous avons effectué des essais de cisaillement sur des éprouvettes monocristallines de molybdène très pur. La cision $\tau$ était toujours parallèle à $\{ 110 \}$ et on a fait varier sa direction $\Delta$ dans ce plan. On a enregistré les courbes $\tau = f(\gamma)$, $\gamma$ étant la valeur du cisaillement dans la direction de $\tau$.

Il est à noter que dans notre dispositif expérimental, la direction $\Delta$ de $\tau$ étant imposée dans le plan $\{ 110 \}$, la direction $\Delta'$ du cisaillement ne l'est pas. $\Delta$ et $\Delta'$ ne coïncident généralement pas. Lorsque $\Delta$ est parallèle à une bissectrice des directions $\langle 111 \rangle$, c'est-à-dire à $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$, $\Delta'$ est parallèle à $\Delta$. Dans ces deux cas, nous pouvons admettre

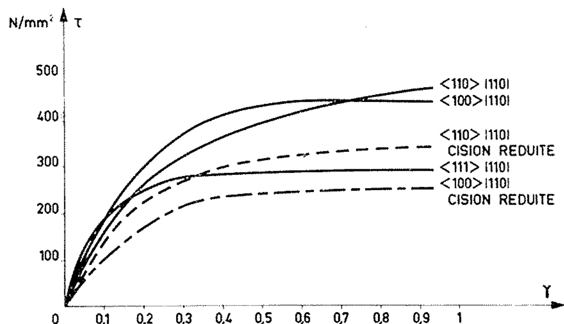



Fig. 2. — Courbes de cisaillement du plan $\{ 110 \}$ selon les directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

que la déformation résulte de la contribution symétrique des glissements égaux suivant les deux directions $\langle 111 \rangle$. Lorsque $\Delta$ est parallèle à $\langle 111 \rangle$, il y a un très léger angle entre $\Delta$ et $\Delta'$ dû à l'existence d'un faible glissement conjugué selon la direction $\langle 111 \rangle$ à 71°.

La figure 2 représente les courbes $\tau = f(\gamma)$ pour les trois directions $\Delta$ parallèles à $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Pour ces trois cas, les cisions réduites $\tau_{\langle 111 \rangle}$ suivant $\langle 111 \rangle$ (correspondant aux stades « I » précédemment définis) se classent dans l'ordre suivant :

$$\underset{\text{pour } \Delta \text{ parallèle à } \langle 100 \rangle}{\tau_{\langle 111 \rangle}} < \underset{\text{pour } \Delta \text{ parallèle à } \langle 111 \rangle}{\tau_{\langle 111 \rangle}} < \underset{\text{pour } \Delta \text{ parallèle à } \langle 110 \rangle}{\tau_{\langle 111 \rangle}}.$$

On constate ainsi que le cisaillement suivant $\langle 100 \rangle$ correspond à un « glissement facile ». Lorsque la température est abaissée jusqu'au voisinage de $-200$°C, les valeurs de $\tau_{\langle 111 \rangle}$ augmentent, mais elles se classent toujours dans le même ordre qu'à l'ambiante.

On est donc amené à conclure que lorsque deux systèmes de dislocations glissent simultanément, les cisions réduites provoquant leur déplacement varient en fonction de l'angle formé par la direction macroscopique de cisaillement et la direction de glissement des dislocations. Toutefois suivant une autre hypothèse étayée par des considérations théoriques, il est possible que le cisaillement dans la direction $\langle 100 \rangle$ soit dû au glissement de dislocations ayant $a \langle 100 \rangle$ pour vecteur de Bürgers (9).

Les résultats précédents permettent d'interpréter aisément le comportement d'un monocristal de molybdène soumis à un essai de traction suivant ⟨ 111 ⟩. Bien que le plan de cision maximal soit de type { 112 }, le glissement se produit suivant un plan { 110 } et dans une direction ⟨ 100 ⟩ de glissement facile mentionnée précédemment : il s'agit dans ce cas de la projection de l'axe de traction ⟨ 111 ⟩ sur le plan de glissement { 110 }. Ce résultat s'explique bien si l'on observe que la courbe $\tau = f(\gamma)$ du glissement suivant la direction ⟨ 111 ⟩ d'un plan { 112 } est pratiquement identique à celle du glissement suivant la même direction d'un plan { 110 }.

Considérons maintenant le problème plus complexe d'une direction Δ quelconque du plan { 110 }. Δ′ est en général différente de Δ mais nous avons observé que Δ′ restait la même lorsque $\gamma$ variait de 0,15 à 0,80, c'est-à-dire dans tout le domaine de variation de $\gamma$

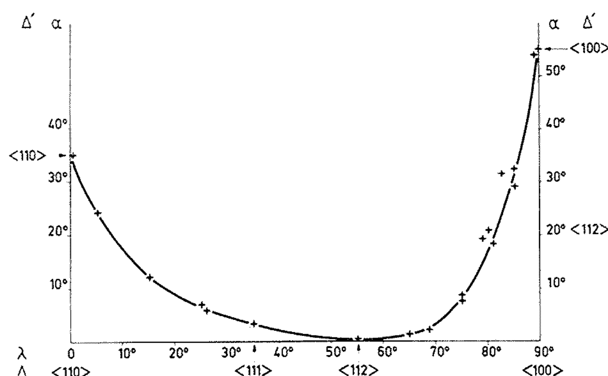



Fig. 3. — Relation entre la direction Δ imposée à τ et la direction macroscopique Δ′ de glissement du plan { 110 } sollicité par cisaillement.

où des mesures significatives ont pu être effectuées. Dans ces conditions, à chaque direction Δ correspond une direction Δ′ bien déterminée : c'est ce qui a été représenté dans la figure 3 où l'on a repéré :

— Δ par l'angle λ que forme cette direction avec ⟨ 110 ⟩.

— Δ′ par l'angle α formé entre Δ′ et la direction ⟨ 111 ⟩ correspondant à la cision réduite la plus élevée.

Si l'on examine les valeurs de α correspondant à des valeurs de λ supérieures à 80°, c'est-à-dire lorsque Δ est proche de ⟨ 100 ⟩, on peut en déduire que le glissement suivant ⟨ 100 ⟩ n'est probablement pas dû au glissement de dislocations ayant *a* ⟨ 100 ⟩ pour vecteur de Bürgers : dans ce cas en effet, par rapport à Δ, la direction Δ′ devrait être déviée vers ⟨ 100 ⟩ et non vers ⟨ 111 ⟩, c'est-à-dire vers des valeurs plus élevées de α. Nous observons d'ailleurs que si λ est supérieur à 80°, les glissements de direction Δ sont faciles.

*En conclusion*, lorsqu'un cristal est soumis à une cision τ parallèle à une direction Δ du plan { 110 } autre que ⟨ 111 ⟩, la direction macroscopique moyenne Δ′ de glissement reste constante au cours de la déformation. La déformation d'ensemble résulte de deux glissements conjugués suivant les directions ⟨ 111 ⟩. La cision réduite provoquant le

glissement des dislocations suivant une direction ⟨ 111 ⟩ dépend de la direction Δ. En particulier, le glissement suivant ⟨ 100 ⟩ apparaît comme un glissement facile et ceci n'est probablement pas dû au déplacement de dislocations de vecteur de Bürgers $a$ ⟨ 100 ⟩.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

([1]) G. TAYLOR, D. VESELY et J. W. CHRISTIAN, *Proceedings of the Third International Conference on the Strength of Metals and Alloys*, Cambridge, England, 20-25 août 1973, 1, p. 1.

([2]) J. W. CHRISTIAN, *Second International Conference on the Strength of Metals and Alloys Asilomar Conference Grounds*, Pacific Grove, Californie, 30 août-4 septembre 1970, p. 31.

([3]) C. J. BOLTON et G. TAYLOR, *Phil. Mag.*, 26, 1972, p. 1357.

([4]) L. KAUN, A. LUFT, J. RICHTER et D. SCHULTZE, *Phys. Stat. Sol.*, 26, 1968, p. 485.

([5]) R. J. WASILEWSKI, R. HUTCHINGS et M. H. LORETTO, *Phil. Mag.*, 29, 1974, p. 521.

([6]) H. MATSUI et H. KIMURA, *Scripta Met.*, 7, 1973, p. 905.

([7]) G. TAYLOR, *Scripta Met.*, 8, 1974, p. 459.

([8]) H. MATSUI, H. SUKA, K. NODA, H. KIMURA et T. IMURA, *Scripta Met.*, 8, 1974, p. 467.

([9]) C. N. REID, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 13.

*Département de Métallurgie,*
*École Nationale Supérieure des Mines,*
*de Saint-Étienne,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Obtention de dépôts orientés de diborures de niobium et de tantale.* Note (*) de MM. **Benigno Armas** et **Félix Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs décrivent les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir $NbB_2$ et $TaB_2$ orientés suivant l'axe C.

La réaction utilisée est la dissociation thermique du mélange de pentabromure de niobium ou de tantale et de tribromure de bore. Le moyen de chauffage utilisé est la concentration du rayonnement solaire. Les paramètres expérimentaux sont : température 1 400°C pression $2{,}5.10^{-2}$ Torr, débit d'halogénures 200 à 400 $cm^3.h^{-1}.cm^{-2}$. On obtient une structure basaltique avec peu de cohésion latérale et un plan de clivage parallèle à la surface du substrat. Pour des débits d'halogénures inférieurs à ceux indiqués, il se forme des microcristaux de symétrie hexagonale, pouvant atteindre 15 à 20 µ.

Dans une publication antérieure ([1]) nous avons signalé qu'on pouvait obtenir les diborures de niobium et de tantale ($NbB_2$ et $TaB_2$) par dissociation thermique directe, de $BBr_3$ et de $NbBr_5$ ou $TaBr_5$ et sans l'intervention de l'hydrogène. Il a été montré que ces dépôts sont, dans la plupart des cas, homogènes et adhérents. Cependant, pour certaines conditions expérimentales, on obtient une orientation cristalline préférentielle; ces borures sont alors beaucoup moins adhérents sur leur substrat et ont moins de cohésion.

Nous avons précisé dans ce travail les conditions dans lesquelles ces dépôts orientés pouvaient être obtenus, et étudié leurs caractéristiques.

Le dispositif utilisé est semblable à celui qui a permis la synthèse des borures de Mo et W ([2]). Le chauffage du substrat est obtenu par concentration du rayonnement solaire à l'aide d'un miroir parabolique de 2 m de diamètre et 0,85 m de distance focale.

Par ailleurs, suivant les opérations, la zone de dissociation peut être dégazée sous vide secondaire sous $1.10^{-6}$ Torr. On évite ainsi une oxydation du substrat qui gênerait l'adhérence du revêtement.

Les dépôts sont effectués à $2{,}5.10^{-2}$ Torr de pression totale d'halogénures. Le débit d'halogénures varie entre 200 et 400 $cm^3.h^{-1}.cm^{-2}$. La température du substrat est de 1 400°C. Mais elle est légèrement décroissante sur les bords de l'échantillon (50° maximum), la concentration du rayonnement solaire s'effectuant avec une répartition énergétique classique dite de Gauss.

Les substrats sont constitués par des disques en niobium ou tantale de 12 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Les dépôts de $NbB_2$ sont effectués sur substrat en tantale et inversement ceux de $TaB_2$ sur support en niobium.

La composition de la phase gazeuse, la même pour tous les essais, est celle qui permet de former $NbB_2$ ou $TaB_2$ stoechiométriques. Soit un rapport pondéral $BBr_3/NbBr_5 = 1{,}015$ et $BBr_3/TaBr_5 = 0{,}86$.

Résultats expérimentaux. — Avec un débit d'halogénures de 400 $cm^3.h^{-1}.cm^{-2}$, nous avons obtenu un dépôt dont la figure 1 montre l'aspect; la surface est très granuleuse, et composée d'une infinité de micrograins. On peut observer des dénivellations aux limites intercristallines. En effet, les cristaux qui composent le substrat n'ayant pas tous la même orientation cristalline, il en résulte une anisotropie de croissance. En étudiant par diffraction de rayons X ces surfaces, on constate l'existence de deux raies seu-

lement, très intenses et correspondant aux plans (001) et (002); les mêmes pour $NbB_2$ et $TaB_2$. Ces borures cristallisent dans le système hexagonal, ce qui montre bien que l'axe C est une orientation préférentielle de croissance pour ces composés.

La figure 2 montre une coupe, perpendiculaire à la surface du substrat, relative à $TaB_2$ déposé dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. On remarque

Microphotographies réalisées au microscocope électronique à balayage du Bureau de Recherches Géologiques et Minières à Orléans.

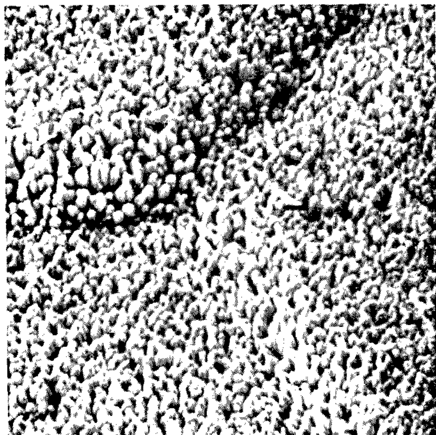


Fig. 1



Fig. 2

Fig. 1 (G×200). — Dépôt de $NbB_2$ sur tantale; aspect en surface.

Fig. 2 (G×900). — Coupe perpendiculaire à la surface de dépôt de $NbB_2$ sur tantale (microscopie optique).

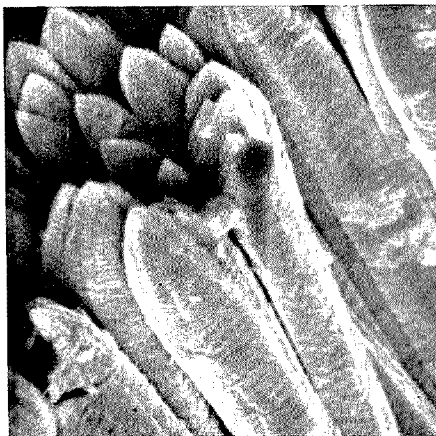


Fig. 3



Fig. 4

Fig. 3 (G×2 000). — Vue de micrograins de $TaB_2$ en bordure d'échantillon.

Fig. 4 (G×10 000). — Détail d'un de ces micrograins de $TaB_2$.

au-dessus du substrat en niobium une zone intermédiaire compacte suivie du dépôt basaltique. Ce dernier est peu adhérent; la structure étudiée présente des plans de clivage parallèles à la surface du substrat. L'examen à la microsonde a permis de déterminer la composition à l'interface. On se trouve en présence de trois éléments (Nb, Ta et B). Cependant, on n'a pas réussi à effectuer une identification radiocristallographique satisfaisante. Il semblerait néanmoins qu'il se forme un composé ternaire.

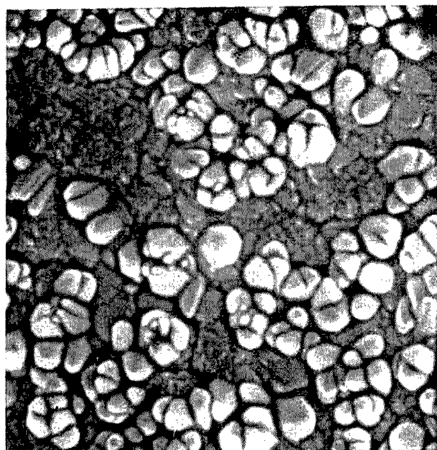


Fig. 5

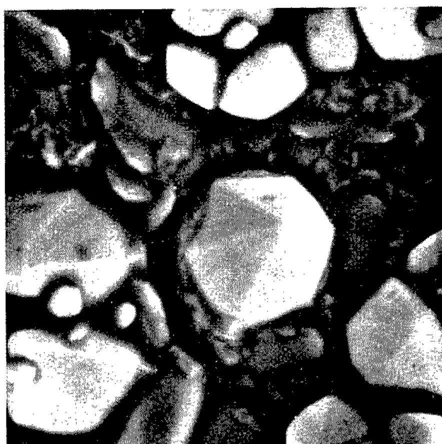


Fig. 6

Fig. 5 (G×500). — Vue d'ensemble de la surface montrant les divers microcristaux de $TaB_2$.

Fig. 6 (G×2 000). — Même vue à plus fort grossissement, montrant un de ces microcristaux.

Avec un débit plus faible d'halogénures soit 300 $cm^3.h^{-1}.cm^{-2}$ et une température de 1 400°C, on obtient le dépôt présenté sur la figure 3. Les micrograins que l'on peut distinguer ont été dégagés sur un bord d'échantillon. Ils ont peu de cohésion entre eux. Sur la figure 4, on peut constater que la croissance s'effectue en feuillets, ce qui explique un clivage facile.

Nous avons cherché à faire croître certains de ces germes, et suivi leur développement dans les premiers temps du dépôt. Dans ces essais le débit d'halogénures a été abaissé à 150 $cm^3.h^{-1}.cm^{-2}$. On constate alors, que les microcristaux prennent naissance sur un premier dépôt polycristallin, n'ayant pas d'orientation préférentielle, mais qui n'est pas amorphe, comme il est parfois le cas dans les dépôts de bore ([3]). La figure 5 montre l'aspect de ces petits cristaux sur la surface. Ils sont parfois très déformés par la présence des voisins. Nous en montrons un, à plus fort grossissement sur la figure 6. On voit très bien la symétrie hexagonale. Ainsi donc, en abaissant la concentration en halogénures au niveau du substrat, on favorise la croissance de microcristaux avec des faces bien formées. Cependant, le nombre de germes étant très important, leur développement est limité dans le plan horizontal. La taille des microcristaux dépasse rarement 15 à 20 μ. Au-delà, ils viennent en contact des proches voisins et ils se déforment. L'obtention de monocristaux de plus grandes dimensions semble peu probable dans les conditions opératoires indiquées. Certainement, il faudrait un substrat amorphe pour diminuer le nombre

de germes qui prennent naissance (4) et probablement diminuer la concentration totale en halogénures.

Dans les conditions opératoires, la température de dépôt semble avoir peu d'influence sur les caractéristiques des cristaux. Par contre, les interactions avec le substrat augmentent considérablement avec la température.

(*) Séance du 6 janvier 1975.

(1) B. Armas et F. Trombe, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1134.
(2) B. Armas et F. Trombe, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 286.
(3) A. Luque, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 286.
(4) H. Schäfer, *Chem. Transp Reactions*, Academic Press, 1964.

*Laboratoire de l'Énergie solaire,*
*C. N. R. S.,*
66120 *Font-Romeu-Odeillo.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'un double cisaillement de maclage au cours de la formation, à la température ambiante, d'une plaquette de martensite dans un alliage* Fe-10 % Ni-1,2 %C. Note (*) de MM. **Gérard Metauer** et **Jean-Marie Schissler**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les aiguilles de martensite présentent une structure interne complexe. La martensite n'est que partiellement maclée. L'étude des interfaces des défauts plans montre que, dans la zone proche du « midrib » existent deux systèmes de macles $(112)_{\alpha'}$ et $(011)_{\alpha'}$.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié les relations cristallographiques entre l'austénite et la martensite qui en dérive par trempe dans l'eau à 20°C.

L'étude de lames ultra-minces par microscopie électronique et microdiffraction des électrons nous a permis de montrer que la microstructure des aiguilles de martensite est complexe. Dans la partie de l'aiguille proche du midrib, la martensite est fortement maclée (*fig.* 1). Les rubans maclés ne sont bien contrastés que d'un côté du midrib; leur largeur apparente (1 000 Å) est fonction de l'épaisseur de la lame mince et de l'angle entre le plan de maclage et le plan de coupe. Dans la partie de la plaquette voisine de l'austénite (*fig.* 2), les rubans maclés ont disparu pour faire place soit à des dislocations vis, soit à des lignes de glissement. La structure interne de la plaquette de martensite est donc variable. L'évolution de la microstructure témoigne de la croissance en deux étapes des plaquettes de martensite; le passage du maclage au glissement est consécutif à l'élévation locale de température provoquée par le cisaillement de maclage du réseau de l'austénite ([2]). En fait, le midrib est l'interface initiale entre l'austénite et la martensite; il est par conséquent important de connaître la structure fine de cette partie de l'aiguille si l'on veut atteindre le processus de sa formation. Un système de maclage sera totalement défini si l'on connaît le plan et la direction de maclage. L'étude par microdiffraction des électrons est simplifiée si le plan de maclage est parallèle au faisceau d'électrons; il est alors possible de mesurer directement la largeur des macles qui varie entre 200 et 300 Å (*fig.* 3 *a*).

Sur le cliché de microdiffraction (*fig.* 3 *b*) nous observons que les taches dues au maclage sont allongées et reliées aux taches fondamentales par des traînées de diffusion. Ce phénomène de diffusion provient de la forme des nœuds du réseau réciproque qui sont allongés perpendiculairement à la petite dimension des macles. Le plan de maclage $(112)_{\alpha'}$ est défini sans ambiguïté. Nous remarquons aussi sur ce cliché de microdiffraction certaines taches allongées ou dédoublées. Ce phénomène, indépendant du maclage $(112)_{\alpha'}$ ne peut être attribué ni à l'austénite ni à une aiguille de martensite adjacente. Nous en avons recherché l'origine dans la plaquette de martensite elle-même.

Les images en fond noir de Bragg (*fig.* 4 *b*) montrent que les rubans maclés ont une microstructure complexe. Ils ne sont pas éclairés uniformément et apparaissent fragmentés. Nous avons alors procédé à l'analyse stéréographique des traces (*fig.* 5). Le cliché de microdiffraction (*fig.* 4 *c*) correspond à une zone $[131]_{\alpha'}$. Le plan de maclage $(112)_{\alpha'}$ fait un angle de 42° avec le plan de coupe. La direction $T_1$ est l'intersection du plan de maclage $(112)_{\alpha'}$ avec le plan de coupe; la direction $T_2$ est l'intersection du plan des défauts

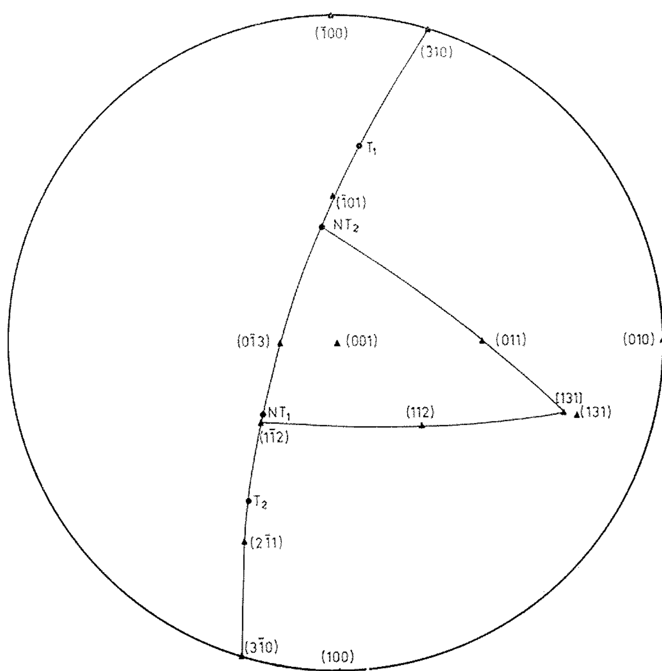



Fig. 5. — Étude par projection stéréographique des traces de maclages $T_1$ et $T_2$.

situés dans les rubans maclés avec le plan de coupe. Le plan défini par la normale $NT_1$ à la trace $T_1$ et l'axe de zone $[131]_{\alpha'}$ contient la normale au plan $(112)_{\alpha'}$. Le plan défini par la normale $NT_2$ à la trace $T_2$ et l'axe de zone $[131]_{\alpha'}$ contient la normale au plan $(011)_{\alpha'}$. Il est donc possible que les fines striations correspondent à des défauts plans $(011)_{\alpha'}$. La présence de taches dédoublées laisse supposer que ces défauts sont des macles.

L'étude théorique des différents systèmes de maclage dans le réseau quadratique centré de la martensite montre que les maclages $(112)_{\alpha'}$ $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ et $(011)_{\alpha'}$ $[01\bar{1}]_{\alpha'}$ sont les plus

Explication des planches

*Planche I*

Fig. 1. — Morphologie des micromacles de la martensite dans la zone proche du midrib.

Fig. 2. — Aspect de l'interface austénite-martensite. L'austénite présente un réseau de dislocations bien contrasté.

Fig. 3. — Étude de la structure interne des plaquettes de martensite.

(*a*) Les macles très fines sont bien contrastées. Le plan de maclage $(112)_{\alpha'}$ est parallèle au faisceau d'électrons;

(*b*) Cliché de microdiffraction électronique :

Taches fondamentales : axe de zone $[1\bar{3}1]_{\alpha'}$;
Taches de macles : axe de zone $[\bar{1}1\bar{3}]_{\alpha'}$.



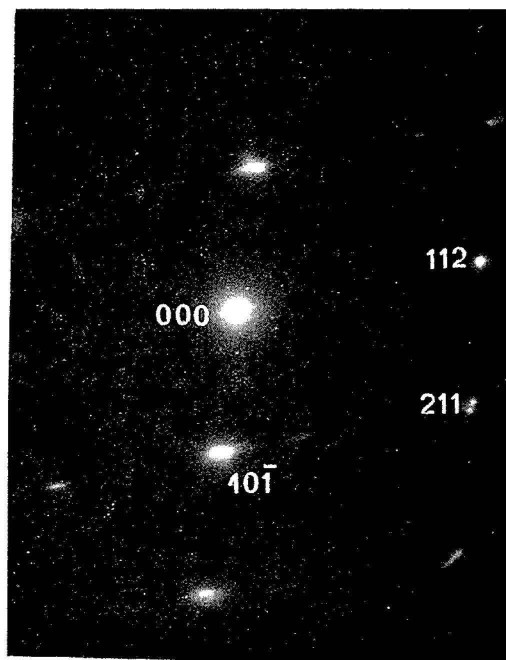

Fig. 1




Fig. 2




(*a*)

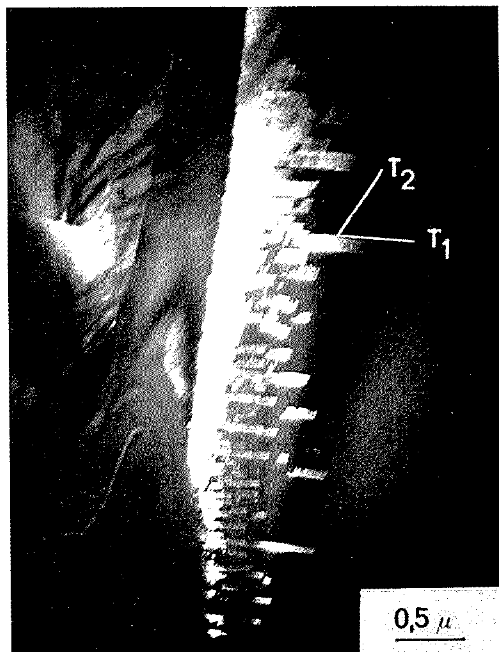



(*b*)

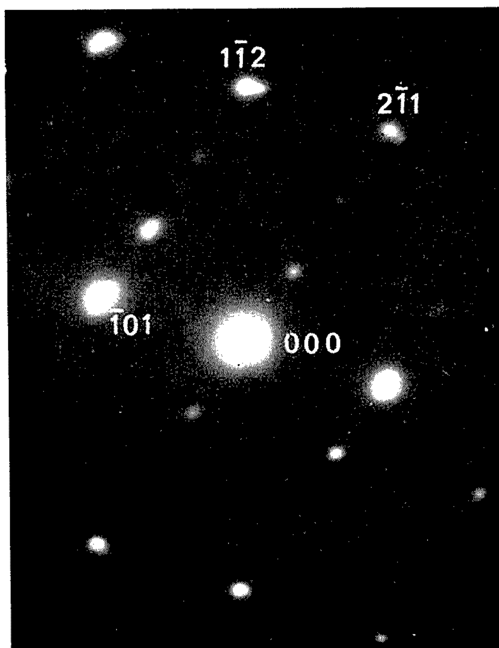
Fig. 3


0,5 μ

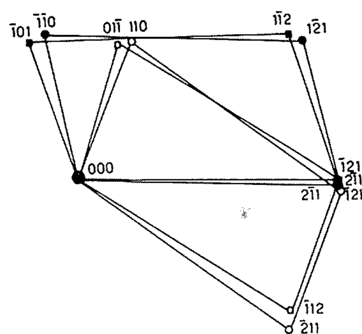
(a)


T2
T1
0,5 μ

(b)


$1\bar{1}2$
$2\bar{1}1$
$\bar{1}01$
000

(c)


$\bar{1}01$
$\bar{1}\bar{1}0$
$01\bar{1}$
110
$1\bar{1}2$
$1\bar{2}1$
000
$\bar{1}21$
$\bar{2}11$
$2\bar{1}1$
$\bar{1}21$
$\bar{1}12$
$\bar{2}11$

(d)

Fig. 4

*Planche II*

Fig. 4. — Caractérisation des défauts internes de la martensite.

(*a*) Image en fond clair de la partie centrale d'une plaquette de martensite;

(*b*) Fond noir de Bragg réalisé sur la même zone de l'aiguille de martensite que l'image en fond clair. Il met en évidence une microstructure complexe.

(*c*) Cliché de microdiffraction électronique :
Taches fondamentales : axe de zone $[131]_{\alpha'}$;
Taches de macles : axe de zone $[311]_{\alpha'}$.

(*d*) Cliché théorique.

probables. Compte-tenu de la température à laquelle s'effectuent les cisaillements de maclage, ces deux systèmes réalisent un bon compromis entre les amplitudes des cisaillements et les mouvements complémentaires des seuls atomes de carbone.

Ces différentes constatations nous ont permis d'expliquer et d'indicer toutes les taches de diffraction des différents clichés. Examinons plus particulièrement le cas du cliché 4 *c* et de sa représentation schématique (*fig.* 4 *d*). Les taches fondamentales sont représentées par des carrés noirs et les taches de maclage $(112)_{\alpha'}$ par des carrés blancs :

— la tache $(\bar{1}01)_{\alpha'}$ est déformée par la présence d'une tache $(\bar{1}\bar{1}0)_{\alpha'}$ résultant du maclage $(011)_{\alpha'}$;

— la tache $(1\bar{1}2)_{\alpha'}$ est dédoublée. A côté se trouve la tache de diffraction du plan $(1\bar{2}1)_{\alpha'}$ provenant du maclage $(011)_{\alpha'}$;

— la tache $(2\bar{1}1)_{\alpha'}$ est dédoublée. La tache contiguë, due au maclage $(011)_{\alpha'}$ est $(2\bar{1}1)_{\alpha'}$.

Les taches provenant du maclage primaire $(112)_{\alpha'}$ sont elles-mêmes dédoublées : la tache se trouvant à côté de $(01\bar{1})_{\alpha'}$ résulte du maclage $(101)_{\alpha'}$ de l'individu déjà maclé suivant $(112)_{\alpha'}$.

La martensite se forme donc, dans ce cas, par un processus impliquant un maclage $(112)_{\alpha'}$ $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ suivi par un maclage $(011)_{\alpha'}$ $[01\bar{1}]_{\alpha'}$. L'analyse matricielle de la transformation montrera que la nature et la séquence des deux cisaillements de maclage expliquent parfaitement la formation de la martensite et ses relations cristallographiques avec la matrice.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) G. Metauer et J. M. Schissler, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1195.

(2) R. P. Reed, *Acta Met.*, 4, 1966, p. 347.

*Laboratoire de Métallurgie,*
*associé au C. N. R. S.-L. A.* 159,
*E. N. S. M. I. M.,*
*parc de Saurupt,*
54000 *Nancy.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination de la tacticité de la polyphénylvinylcétone et de ses composés dimères modèles par la résonance magnétique nucléaire du carbone* 13. Note (*) de M. **Yves Merle**, Mme **Liliane Merle-Aubry** et M. **Éric Sélégny**, présentée par M. Georges Champetier.

La résonance magnétique du carbone 13 dans son abondance naturelle permet de déterminer la tacticité de la polyphénylvinylcétone. Les carbones les plus sensibles aux microconfigurations sont ceux du carbonyle et du C 1 du noyau aromatique. On peut calculer le pourcentage de traides isotactiques syndiotactiques et hétérotactiques. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur les isomères méso et racémiques du modèle dimère, le dibenzoyl-2.4 pentane.

La RMN du carbone 13 est une méthode de choix pour l'étude de la microtacticité des polymères vinyliques. Elle présente par rapport à la RMN du proton l'avantage de donner des renseignements sur l'environnement chimique des carbones non porteurs d'hydrogène, tels que les carbonyles, par exemple, et complète ainsi les renseignements obtenus par la RMN du proton.

Plusieurs polymères vinyliques ont été déjà étudiés par RMN du carbone 13. Ce sont le polystyrène [([1]), ([3]), ([4])], le chlorure de polyvinyle ([2]), le polyméthylvinyléther ([3]), le polypropylène ([3]), le polyméthacrylate de méthyle ([3]), le polyacrylate de méthyle ([5]). Leur microtacticité a été calculée. Une excellente mise au point a été faite sur ce sujet ([6]). Les polyvinylcétones n'ont été étudiées que par RMN du proton. La tacticité de la polyméthylvinylcétone a été aussi calculée d'abord par Matsuzaki ([7]), puis améliorée par nous-même d'après des spectres réalisés en 220 MHz ([8]) et la tacticité des polyphénylvinylcétones atactiques et isotactiques a été aussi déterminée en 100 mHz ([8]).

Nous avons montré en effet que les protons du β méthylène de la chaîne vinylique étaient stéréosensibles aux diades isotactiques et syndiotactiques. Nous présentons ici les résultats obtenus en RMN du carbone 13 sur ces mêmes polymères.

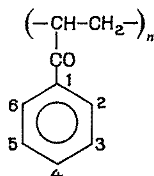
Obtention des polymères et de leurs modèles. — Les polyphénylvinylcétones (PPVC) isotactiques et atactiques sont préparées suivant les méthodes déjà décrites ([8]). Les amorceurs utilisés sont respectivement le diéthylzinc et l'azobis isobutyronitile. La tacticité du polymère isotactique déterminée par RMN du proton est de 90 % ([8]). Les dibenzoyl-2.4 pentanes (DBP), modèles dimères de ces polymères ont été obtenus par la méthode décrite dans ([9]).

Les spectres de RMN ont été réalisés sur l'appareil « Jeol » PFT 100 (en 25,2 MHz) et « Bruker » JFX-10 (en 22,6 MHz), sur des échantillons en abondance naturelle en carbone 13, en solution dans le deutériochloroforme. Les spectres sont obtenus par découplage total des protons (découplage par bruit). Le rapport signal-bruit est augmenté par accumulation de spectres (12 000 accumulations sont nécessaires pour certains spectres). L'information est traitée par transformation de Fourier.

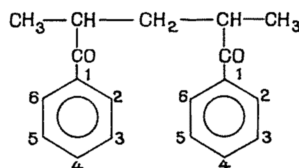
Les déplacements chimiques indiqués sont comptés en partie par millions ($10^{-6}$) vers les champs faibles, en prenant comme référence le signal du tétraméthylsilane.

RÉSULTATS. — Le tableau I donne les déplacements chimiques des différents carbones des polymères et des dimères méso et racémiques. Les carbones du cycle aromatique sont numérotés suivant les formules 1 et 2.

Les différents pics des modèles dimères ont été attribués d'après le spectre obtenu par découplage partiel des protons (off resonance). L'attribution des pics dus aux carbones en méta (C 3 et C 5) et en ortho (C 2 et C 6) a été faite par comparaison avec le spectre de l'acétophénone [10].




1 (PPVC)




2 (DBP)

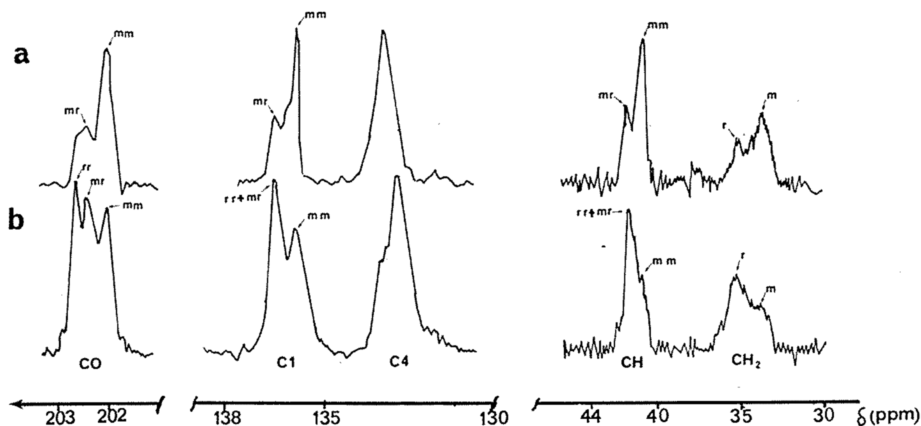
Les pics obtenus sur les polymères ont été attribués par comparaison avec ceux des dimères. Les différences observées dans les déplacements chimiques des polymères isotactiques et syndiotactiques sont dues aux différences de microtacticité. La figure montre que le carbone du β méthylène de la chaîne est stéréosensible aux diades isotactiques (*m*) et syudiotactiques (*r*), et sans doute aux tétrades, ce qui explique la largeur de ces bandes. Toutefois, le manque de résolution ne permet pas une évaluation précise de ces microconfigurations. Un spectre effectué à une température plus élevée n'améliore pas la résolution.

TABLEAU I

*Déplacements chimiques du carbone* 13
(en $10^{-6}$ compté à partir du TMS)

| | PPVC isotactique | PPVC atactique | DBP méso | DBP racémique |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | – | – | 17,6 | 18,7 |
| $CH_2$ | 33,5 | 35,2 | 37,1 | 37,4 |
| CH | 40,8 | 41,7 | 38,2 | 38,6 |
| $C_3C_5$ | 128,3 | 128,3 | 128,1 | 128,2 |
| $C_2C_6$ | | | 128,6 | 128,6 |
| $C_4$ | 133,2 | 132,9 | 133,0 | 132,9 |
| $C_1$ | 135,9 | 136,4 | 136,4 | 136,6 |
| CO | 202,0 | 202,5 | 203,5 | 204,2 |

Le carbone du α-méthine de la chaîne, le carbonyle et le C 1 du noyau aromatique sont, eux, stéréosensibles aux triades isotactiques (*nm*), hétérotactiques (*mr*) et syndiotactiques (*rr*). Seul, le pic du carbonyle est résolu en triades. On constate en outre, que les différences de déplacements chimiques observées pour les différentes microconfigurations sont dans le même sens que celles des deux isomères méso et racémiques du modèle dimère. En admettant qu'il n'y a pas de recouvrement des pics au niveau des pentades, on peut




Résonance magnétique du carbone-13 de la polyphénylvinylcétone dans le deutériochloroforme. (*a*) isotactique; (*b*) atactique (référence : TMS).

évaluer la proportion relative de chacune des triades d'après la hauteur relative des pics du carbonyle. Le tableau II résume les résultats ainsi obtenus.

TABLEAU II

| Triades | PPVC isotactique (%) | PPVC atactique (%) | δ (10⁻⁶) |
|---|---|---|---|
| Isotactiques (*mm*)......... | 75 | 31 | 202,1 |
| Hétérotactiques (*mr*)...... | 25 | 33 | 202,4 |
| Syndiotactiques (*rr*)....... | < 2 | 36 | 202,6 |
| Isotacticité calculée....... | 87 | 48 | – |
| Isotacticité déterminée par RMN du proton ([8]).... | 90 | 50 | – |
| Isotacticité déterminée par diffusion Rayleigh dépolarisée ([11])............. | 85 | – | – |

Il ne semble pas que la statistique de Bernoulli s'applique à la polymérisation atactique de la polyphénylvinylcétone. En effet, le rapport des triades $4\,(mm)\,(rr)/(mr)^2$ est égal à 4,1 au lieu de 1.

Cette particularité a été déjà signalée pour le polystyrène obtenu par polymérisation radicalaire ([1]).

CONCLUSION. — La résonance magnétique du carbone 13 des polyphénylvinylcétones, atactiques et isotactiques permet de préciser la tacticité du polymère, en bon accord avec la RMN du proton ([8]) et la diffusion Rayleigh dépolarisée ([11]). Un grand nombre de carbones sont en effet stéréosensibles. Ce sont les carbones de la chaîne, le carbonyle et le C 1 du noyau aromatique. Le carbonyle peut être résolu en triade, ce qui donne des indications supérieures à la RMN du proton.

L'utilisation d'appareils à champs plus intenses permettant des résonances du carbone 13 à 55,2 MHz par exemple, devrait permettre de résoudre le carbone du β méthyle en tétrades, car on observe une grande différence de déplacements chimiques ($1,7.10^{-6}$) entre les diades isotactiques et syndiotactiques.

(*) Séance du 23 décembre 1974.


(1) Y. INOUE, A. NISHIOKA et R. CHUJO, *Die Makrom. Chemie*, 156, 1972, p. 207.

(2) C. J. CARMAN, A. R. TARPLEY, Jr et J. H. GOLDSTEIN, *Macromolécules*, 4, 1971, p. 445.

(3) L. F. JOHNSON, F. HEATLEY et F. A. BOVEY, *Macromolécules*, 3, 1970, p. 175.

(4) K. MATSUZAKI, T. URYU, K. OSADA et T. KAWANURA, *Macromolécules*, 5, 1972, p. 816.

(5) K. MATSUZAKI, T. KANAI, T. KAWAMURA, S. MATSUMOTO et T. URYU, *J. Polym. Sc. Polym. Chem. Ed.*, 11, 1973, p. 961.

(6) V. MOCHEL, *J. Macrom. Sc. Rev. Macrom. Chem.*, C 8, 1972, p. 289.

(7) K. MATZUZAKI et O. OHSHIMA, *Die Makrom. Chemie*, 164, 1973, p. 265.

(8) L. MERLE-AUBRY, Y. MERLE et É. SÉLÉGNY, *Die Makrom. Chemie* (sous presse).

(9) L. MERLE-AUBRY, Y. MERLE et É. SÉLÉGNY, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 249.

(10) G. LÉVY et L. NELSON, *Carbone* 13 *Magnetic Resonance for organic chemists*, Wiley Inters., New York, 1972.

(11) G. FOURCHE, L. MERLE-AUBRY, Y. MERLE, S. ROUDESLI et A. UNANUE, à paraître.



*Laboratoire des Polymères chargés, réactifs et chiraux*
*E. R. A.* 471,
*Faculté des Sciences de Rouen*,
76130 *Mont-Saint-Aignan*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la gélification de systèmes macromoléculaires obtenus par polycondensation en masse de monomères multifonctionnels.* Note (*) de MM. **Philippe Burgaud, Dominique Durand, Jean-Bernard Orvoën** et **Claude-Marcel Bruneau**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre, à propos de la gélification de système $f_A$, $f_B$-fonctionnels polycondensés en masse que si l'on modifie, par un facteur correctif global, la probabilité de réalisation d'une branche figurant dans la condition de gélification de Flory, ce facteur correctif indépendant de la stœchiométrie, dépend de la fonctionnalité.

Deux d'entre nous ont, par le passé, examiné la gélification par polycondensation en masse de systèmes constitués de monomères $f_A$, $f_B$-fonctionnels porteurs de sites intrinsèquement équiréactifs, successivement lorsque $f_A = f_B = 3$ (système I : acide tricarballylique-triméthylolpropane) (1) et lorsque $f_A = 3$, $f_B = 4$ (système II : acide tricarballylique-pentaérythritol) (2).

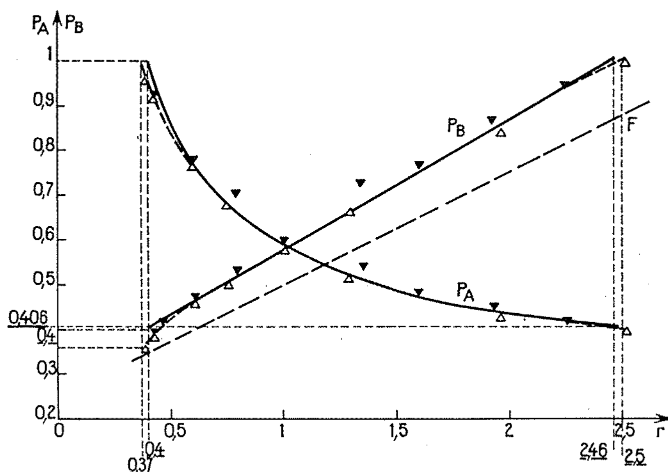



Fig. 1. — Courbes de transition critique du système acide tricarballylique-triméthylolpropane.

△ Échantillons entièrement solubles. ▼ Échantillons comportant le minimum de phase insoluble. ——— Courbe théorique; - - - - - - Courbe expérimentale; — — — Courbe selon Flory.

Dans l'interprétation du comportement de ces systèmes, nous avions admis, outre l'absence de réactions secondaires du type anhydridisation ou éthérification (3), les hypothèses de la théorie classique de Flory (4), à savoir, l'équiréactivité des groupements fonctionnels et l'absence de réactions de cyclisation, tout au moins dans la phase de prégélification.

Depuis cette époque, nous avons pu mettre en évidence, par spectrométrie infrarouge, l'existence de réactions d'éthérification et d'anhydridisation à l'une et (ou) à l'autre extrémité du domaine de gélification. Par ailleurs, et d'une façon plus générale, Gordon

et coll. [(5), (7)] d'une part et Stepto et coll. (8) d'autre part montraient qu'en fonction de la structure des monomères, il pouvait apparaître une non équiréactivité des sites liés au degré de substitution du monomère en cours de polycondensation et (ou) la formation de structures cycliques avant la gélification.

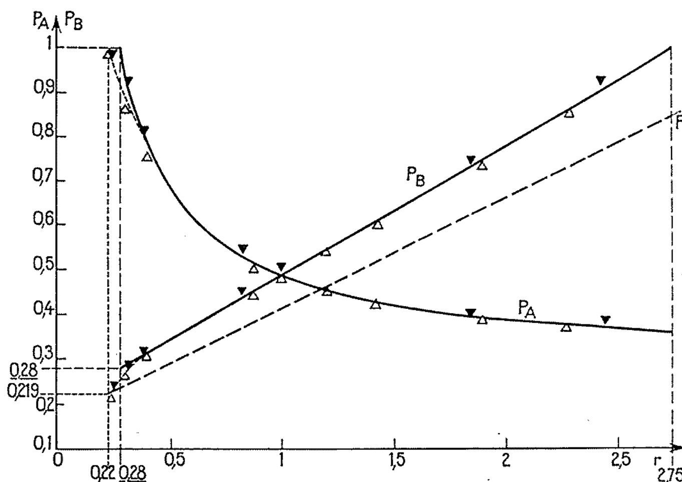



Fig. 2. — Courbes de transition critique du système acide tricarballylique-pentaérythritol.

△ Échantillons entièrement solubles. ▼ Échantillons comportant le minimum de phase insoluble. ——— Courbe théorique; - - - - - - Courbe expérimentale; — — — Courbe selon Flory.

En l'absence d'effet de substitution, la théorie de Kilb (9) reprise par Stepto (10) est particulièrement adaptée aux types de systèmes envisagés ici. Elle conduit à une expression simple du point de gel, déduite de la théorie classique :

$$P_{B\,(gel)}(1-\lambda)(\bar{F}-1) = 1$$

dans laquelle $\lambda$ est la probabilité de réalisation d'une liaison intramoléculaire, $P_B$ la probabilité associée à la réalisation d'une branche et $\bar{F}$ la fonctionnalité moyenne des nœuds.

En présence d'un effet de substitution qui, dans le cas du triméthylolpropane ou du pentaérythritol serait positif (5) — c'est-à-dire conduirait à un accroissement de la proportion de branches par rapport au système le plus probable — il y aurait lieu, à la suite de Gordon et coll. [(5) à (7)] d'en tenir compte dans l'expression de $P_B$.

Dans la présente Note, nous considérerons globalement les effets de cyclisation et de substitution en caractérisant leur résultante à l'aide d'un facteur correctif unique $\varkappa$ dans la condition de transition critique :

$$P_{B\,(gel)}\,\varkappa(\bar{F}-1) = 1, \qquad (1)$$

où $P_B$ est la valeur calculée en absence d'effet de substitution, c'est-à-dire :

$$P_B = 2\,r p_A/(r+1) = 2\,p_B/(r+1),$$

avec $r$, rapport stœchiométrique des sites acide aux sites alcool; $p_A$ et $p_B$ respectivement taux de réaction des sites acide et alcool liés par l'expression : $p_B = rp_A$.

La valeur du point de gel est alors donnée par l'une des deux relations :

$$p_A = (r+1)/2\,r\,\varkappa(\bar{F}-1) \quad (2)$$

ou

$$p_B = (r+1)/2\,\varkappa(\bar{F}-1), \quad (2')$$

où

$$\bar{F} = f_A\,f_B\,(r+1)/(f_A + r f_B). \quad (3)$$

Compte tenu de la proportion des réactions secondaires indiquées précédemment et qui engendrent des branches, au même titre que les réactions normales d'estérification dosées chimiquement ([1]), la comparaison des expressions ci-dessus aux données expérimentales relatives tant au système I — pour lequel $\bar{F}$ est constant dans tout le domaine de gélification — qu'au système II — pour lequel $\bar{F}$ varie continuellement avec la stœchiométrie selon la relation (3), conduit à attribuer au facteur correctif $\varkappa$, la valeur :

$$\varkappa = \left[\frac{\bar{F}}{2(\bar{F}-1)}\right]^{1/2}$$

qui permet de vérifier par le calcul les valeurs des bornes $r_{min}$ et $r_{max}$ du domaine de gélification, $r_{min}$ étant la plus petite racine réelle positive de la relation (2) dans laquelle $p_A = 1$ et $r_{max}$ la plus grande racine réelle positive de la relation (2′) dans laquelle $p_B = 1$. Soit, pour le système I : $0{,}40 < r < 2{,}46$ et pour le système II : $0{,}28 < r < 2{,}75$, valeurs en bon accord avec nos résultats expérimentaux qui tiennent compte des proportions constatées de réactions secondaires aux bornes des domaines.

Notons que l'introduction du facteur correctif $\varkappa$ revient, en fait, comme nous l'avions proposé antérieurement ([1]), à attribuer au système une fonctionnalité fictive $\bar{F}'$ qui apparaît plus petite que la fonctionnalité réelle lorsque l'on compare ce système, comme ici, au modèle idéal de Flory. Bien que fondamentalement sans signification précise, cette notion de fonctionnalité fictive n'est cependant pas dénuée d'intérêt [([3]), ([11]), ([12])].

En définitive, il résulte des considérations qui précèdent que si l'on est conduit à attribuer les écarts constatés entre points de gel expérimentaux (relatifs à des systèmes $f_A$, $f_B$-fonctionnels polycondensés en masse) et points de gel théoriques selon la théorie de Flory, à l'existence de réaction intramoléculaire ou d'effets de substitutions au niveau de la réactivité des sites, l'effet résultant peut être considéré comme indépendant de la stœchiométrie et de la nature du système, dans la mesure où les monomères qui le constituent sont de structures semblables, mais dépendant de leur fonctionnalité.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

([1]) C. M. Bruneau et P. Burgaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1422.
([2]) C. M. Bruneau et P. Burgaud, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 191.
([3]) R. Brown, H. Ashjian et W. Levine, *Official DIGEST*, 33, n° 435, 1961, p. 539.
([4]) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, chap. 9, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
([5]) M. Gordon et G. R. Scantlebury, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 1.
([6]) M. Gordon et W. B. Temple, *Makromol. Chem.*, 160, 1972, p. 263.

(7) W. B. TEMPLE, *Makromol. Chem.*, 160, 1972, p. 277.
(8) J. L. STANFORD et R. F. T. STEPTO, *IUPAC International Symposium of Macromolecules*, abstracts E 32, Univ. of Aberdeen, 1973.
(9) R. W. KILB, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 969.
(10) W. HOPKINS, R. H. PETERS et R. F. T. STEPTO, *Polymer*, 15, 1974, p. 315.
(11) T. G. PATTON, *Alkyl resin Technology*, Interscience Publishers, 1962.
(12) R. F. CARMODY, *Official DIGEST*, 396, 1958, p. 49.

*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 311,
*Laboratoire de Physico-Chimie macromoléculaire*
*de la Faculté des Sciences du Mans,*
*route de Laval,*
72017 *Le Mans Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude par spectrométrie infrarouge du nitrate de nickel (II) hexapyridine et des solides engendrés par sa thermolyse.* Note (*) de MM. **Michel Prost, Pierre-Claude Versaud** et **Pierre Pichat**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les bandes infrarouges (domaine utile 4 000-400 $cm^{-1}$) attribuées à la pyridine (Py) montrent que celle-ci se trouve à la fois sous les formes libre et coordinée dans Ni $(NO_3)_2$, 6 Py (I). Dans les composés : Ni $(NO_3)_2$, 3 Py (II), Ni $(NO_3)_2$, 2 Py (III) et Ni $(NO_3)_2$, 2 Py, 2 $H_2O$ (IV) toute la pyridine est coordinée, d'autant plus fortement que sa teneur est plus faible. Les groupements nitrate participent également dans tous les solvates à la coordinence de $Ni^{2+}$, sous forme monodentée (IV), bidentée (III) ou à la fois sous ces deux formes [(I) et (II)].

Au cours d'une précédente Note [1], nous avons décrit l'évolution du nitrate de nickel (II) hexapyridine (I) au cours de thermolyses effectuées soit à l'atmosphère ambiante en montée très lente de température (5°C/jour), soit sous vide dynamique et de manière isotherme entre 25 et 100°C. Il est ainsi possible d'isoler et de caractériser, dans le premier cas, Ni $(NO_3)_2$, 3 Py (II) et, dans le second cas, Ni $(NO_3)_2$, 2 Py (III). Enfin la décomposition lente de (I) à l'air, à pression et température ambiantes, comme la réhydratation de (III), solvate très hygroscopique, conduisent à un solvate mixte de formule limite Ni $(NO_3)_2$, 2 Py, 2 $H_2O$ (IV).

Il nous a semblé intéressant de compléter les résultats acquis par les méthodes thermiques et les analyses chimique et radiocristallographique des solvates (I) à (IV) par une étude de spectrométrie infrarouge, comme nous l'avons fait pour des solvates similaires contenant de l'ammoniac [[2], [3], [4]].

Les spectres utilisables dans cette étude (4 000-400 $cm^{-1}$) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 125 ». Comme précédemment [4], les solides pastillés avec le bromure de potassium donnent lieu à des échanges ioniques très nets. Nous avons donc préparé des suspensions dans le nujol, le fluorolube ou l'hexachlorobutadiène. Les spectres relevés immédiatement après chaque préparation avec des fenêtres de $CaF_2$ ou KBr sont alors concordants.

1° BANDES DE LA PYRIDINE (tableau I). — Les modes fondamentaux, repérés à l'aide de la notation utilisée par Wilson [6] pour le benzène, sont attribués sans difficulté dans le domaine 1 600-400 $cm^{-1}$. Leurs fréquences sont en effet peu déplacées par rapport aux fréquences correspondantes de la pyridine liquide. Comme il est attendu [7], les déplacements les plus importants concernent les modes 8 *a*, 1, 6 *a* et 16 *b*. En particulier, les nombres d'ondes des modes 8 *a* et 12 témoignent d'une liaison Ni—N un peu plus forte dans (III) et (IV) que dans (I) et (II).

La présence de pyridine libre, en plus de la pyridine coordinée, dans le solvate (I), est révélée par l'existence de composantes de basse fréquence pour les modes 8 *a*, 8 *b*, 19 *b*, 15, 18 *a*, 12, 1, 4, 6 *a* et 16 *b*. Ce fait confirme des résultats antérieurs [[8], [9]].

En revanche, les dédoublements observés dans des domaines de fréquences correspondant à la pyridine coordinée (notamment pour les modes 9 *a*, 12 et 4) traduiraient des configurations *cis* [7]. Cependant, des données supplémentaires semblent indispensables pour fonder définitivement cette conclusion [10].

TABLEAU I

*Nombres d'ondes* ($cm^{-1}$) *des bandes de la pyridine.*

| Modes | Py libre ([5]) | Py coordinée ([5]) | Composés (I) | (II) | (III) | (IV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 *a* .......... | 1 578 | 1 592-1 615 | 1 600 F<br>1 582 m | 1 600 F<br>– | 1 608 F<br>– | 1 608 F<br>– |
| 8 *b* .......... | 1 570 | 1 562-1 575 | 1 575 tf<br>1 570 f | 1 575 tf<br>– | 1 575 tf<br>– | 1 575 tf<br>– |
| 19 *a* .......... | 1 478 | 1 471-1 490 | 1 490 m | 1 490 m | 1 490 m | 1 490 m |
| 19 *b* .......... | 1 436 | 1 440-1 461 | 1 448 F<br>1 435 F | 1 448 F<br>– | 1 448 F<br>– | 1 448 F<br>– |
| 14 ............ | 1 372 | 1 370-1 400 | Bande très faible vers 1 380 ou non observable | | | |
| 6 *a* + 10 *b* ..... | 1 350 | 1 353-1 362 | 1 360 tf | 1 360 tf | 1 360 tf | 1 360 tf |
| Comb. ......... | – | 1 233-1 252 | 1 240 tf | 1 240 tf | 1 240 tf | 1 240 tf |
| 9 *a* .......... | 1 217 | 1 213-1 228 | 1 225 m<br>1 217 m | 1 225 m<br>1 215 m | 1 220 ép<br>1 215 m | 1 220 ép<br>1 215 m |
| 15 ............ | 1 145 | 1 144-1 168 | 1 155 f<br>1 145 f | 1 155 f<br>– | 1 155 f<br>– | 1 155 f<br>– |
| 18 *a* .......... | 1 067 | 1 064-1 082 | 1 070 m<br>1 063 m | 1 070 m<br>– | 1 070 m<br>– | 1 070 m<br>– |
| 12 ............ | 1 031 | 1 035-1 047 | 1 040 m<br>1 031 m | 1 040 m<br>1 031 m | 1 048 m<br>1 042 m | 1 048 m<br>1 042 m |
| 1 ............ | 991 | 1 004-1 017 | 1 010 m<br>991 m | 1 015 m<br>1 010 ép | 1 015 m<br>1 010 ép | 1 012 m |
| 5 ............ | 942 | 840 (?)-970 | très faibles bandes non attribuées dans cette région | | | |
| 4 ............ | 747 | 743-773 | 760 F<br>745 F | 760 F<br>755 F | 760 ép<br>755 F | 760 F<br>750 tf |
| 11 ............ | 700 | 680-713 | 700 F | 700 ép<br>695 F | 695 F | 695 F |
| 6 *a* .......... | 601 | 620-641 | 635 m<br>630 m<br>605 m | 635 m<br>630 m | 640 m<br>635 m | 635 m |
| 16 *b* .......... | 403 | 410-440 | 435 m<br>403 f | 435 m | 435 m | 435 m |

Les bandes ν (CH) sont peu intenses et nous ne les avons pas examinées en détail. Toutefois, elles confirment la coordination de la pyridine par leur déplacement d'ensemble vers les nombres d'ondes élevés et en particulier supérieurs à 3 100 $cm^{-1}$ [([11]), ([12])].

2° BANDES DU GROUPEMENT NITRATE (tableau II). — Pour les solvates étudiés, ces bandes se situent dans les zones d'absorption des espèces monodentée et bidentée. Bien que les spectres infrarouges soient parfois considérés par certains auteurs ([14]) comme insuffisants pour distinguer, en toute certitude, les deux types de nitrate coordiné, la comparaison entre les cinq dernières colonnes du tableau II suggère fortement que les composés (I) et (II) contiennent à la fois les formes mono et bidentée, (III) uniquement la forme bidentée et (IV) uniquement la forme monodentée. On doit également remarquer que les modes 1 et 12 de la pyridine coordinée (vers 1 015 et 1 045 $cm^{-1}$) gênent l'observation éventuelle de la bande du groupement nitrate située près de 1 000 $cm^{-1}$, théoriquement active en

TABLEAU II

*Nombres d'ondes* ($cm^{-1}$) *des bandes du groupement nitrate.*

| Type de nitrate | Type de vibration [14] | Complexes de Ni (II) avec diverses amines [13] | Composés (I) | (II) | (III) | (IV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Bidenté.... | Valence NO | 1 475-1 493 | 1 500 m<br>1 482 f | 1 500 m<br>1 482 f | 1 503 F<br>1 482 F | –<br>– |
| Monodenté. | Valence asym. $NO_2$ | 1 412-1 478 | 1 454 F<br>1 444 F | 1 454 F<br>1 444 F | – | –<br>1 440 F |
| Ionique.... | Valence asym. $NO_3$ | 1 355-1 368 | – | – | – | – |
| Monodenté. | Valence sym. $NO_2$ | 1 278-1 305 | 1 308 F<br>1 300 ép | 1 308 F<br>1 300 ép | – | 1 305 F |
| Bidenté.... | Valence asym. $NO_2$ | 1 250-1 290 | 1 258 m | 1 258 m | 1 270 F | – |
| Ionique.... | Déformation hors du plan | 817-823 | – | – | – | – |
| Monodenté. | Déformation hors du plan | 796-818 | 818 m | 818 m | 815 ép | 815 F |
| Bidenté.... | Déformation sym. $NO_2$ | 802-810 | 810 f | 810 m | 810 F | – |
| Monodenté.<br>Ionique....<br>Bidenté.... | Déformations asym. et sym. $NO_2$<br>Déformation sym. $NO_2$<br>Déformation asym. $NO_2$ et déformation hors du plan | (*) | 715 | 715 | 715 | 715 (**) |

(*) Une à deux bandes entre 695 et 734 $cm^{-1}$.

(**) Cette bande, de faible intensité, se situe dans la zone des modes 4 et 11 de la pyridine; de ce fait sa fréquence ne peut être déterminée avec précision.

infrarouge pour les formes mono et bidentée. Si elle existe, cette bande possède une intensité trop faible pour pouvoir être décelée.

*En résumé*, l'examen par spectrométrie infrarouge du nitrate de nickel (II) hexapyridine et des solides issus de sa décomposition montre en particulier que le groupement nitrate participe à la coordinence de $Ni^{2+}$ dans tous ces composés. Ce résultat met en évidence une différence entre les solvates présentement étudiés et les solvates similaires contenant de l'ammoniac; en effet, le groupement nitrate, ionique, de symétrie ternaire dans $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, devient coordiné seulement dans les solvates inférieurs correspondants [4].

Une étude complémentaire des composés (I) à (IV), à l'aide de spectres ultraviolets de réflexion sur poudre sera exposée ultérieurement dans un autre périodique.

(*) Séance du 6 janvier 1975.

(1) M. PROST et R. DIEMIASZONEK, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975 (à paraître).
(2) M. PROST, H. CHARCOSSET et J. ROBIN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1965, p. 888.
(3) M. PROST et J. ROBIN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1820.
(4) M. PROST et P. PICHAT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 69.
(5) N. S. GILL, R. H. NUTALL, D. E. SCHAFE et D. W. A. SHARP, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 1961, p. 79.
(6) E. B. WILSON, *J. Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 706.
(7) D. M. ADAMS, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publishers, Ltd, London, 1967.

(8) M. R. Rosenthal et R. S. Drago, *J. Inorg. Chem.*, 4, n° 6, 1965, p. 840.
(9) R. V. Biagetti et H. M. Haendler, *J. Inorg. Chem.*, 5, n° 3, 1966, p. 383.
(10) M. Prost, E. Garbowski et M. V. Mathieu (à paraître).
(11) F. Herbelin, J. D. Herbelin, J. P. Mathieu et H. Poulet, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1515.
(12) F. Pratesi et R. Freymann, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 327.
(13) N. F. Curtis et Y. M. Curtis, *J. Inorg. Chem.*, 4, n° 6, 1965, p. 804.
(14) J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971.

M. P. :
*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,*
*Département de Chimie industrielle,* B 401,
*Institut national des Sciences appliquées de Lyon,*
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne;*

P. C. V. :
*Laboratoire de Chimie appliquée et Génie chimique,*
*U. E. R. de Chimie-Biochimie,*
*Université Claude Bernard Lyon-I,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*

P. P. :
*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
*C. N. R. S.,*
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

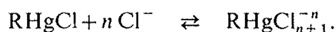
CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de microquantités de mercure organique dans les poissons.* Note (*) de MM. **Albert Jennen** et **Arnaut Delafortrie**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent une méthode de dosage utilisant une couche mince de gel de silice G à 7,5 % de NaCl pour volatiliser le solvant organique des extraits benzéniques contenant les organomercuriels. Ils proposent une interprétation de l'adsorption de ces dérivés organiques du mercure basée sur la formation des complexes anioniques du type général $RHgCl_{n+1}^{-n}$.

PRINCIPE DU DOSAGE. — Le dosage de microquantités de mercure organique a fait l'objet de nombreuses publications [(1), (5)]. Dans cette Note nous décrivons une méthode, qui réunit les conditions d'extraction des composés du mercure couramment utilisées et une nouvelle technique pour volatiliser le solvant organique sur une plaque de verre recouverte d'une couche mince de gel de silice G à 7,5 % de NaCl. La poudre qui contient l'organomercuriel est grattée de la plaque et acidifiée par l'acide sulfurique. Le dosage du mercure est effectué par absorption atomique après réduction de mercure organique par le borohydrure de sodium.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un tube à centrifuger, avec bouchon vissant et joint en « téflon », homogéniser 10 g de poisson dans 15 ml d'eau. Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique 12 N et 0,02-0,03 g de pepsine, laisser incuber à 37° pendant une nuit. Ajouter ensuite 8 ml d'acide chlorhydrique 12 N et 25 ml de benzène et agiter énergiquement pendant 15 mn. Après centrifugation introduire 15 ml de la phase benzénique dans une ampoule à décanter de 75 ml et extraire par 5 ml d'une solution de cystéine-acétate. Cette solution est préparée en dissolvant 1 g de chlorhydrate de cystéine monohydrate (« Baker »), 0,77 g d'acétate de soude trihydrate et 12 5,g de sulfate de soude anhydre dans 100 ml d'eau déionisée. Recueillir 4 ml de la couche aqueuse limpide dans une ampoule à décanter. Acidifier avec 1 ml d'acide chlorhydrique 6 N et extraire avec 2 ml de benzène. Sécher la phase organique avec le sulfate de soude anhydre. Appliquer 1 ml de la solution benzénique sous forme de trait continu de ± 6 cm sur une plaque de verre recouverte d'une couche mince de gel de silice G à 7,5 % de NaCl. Après séchage dans un courant d'air gratter la zone qui contient l'organomercuriel et l'introduire dans un ballon de 500 ml. Ajouter ensuite 10 ml d'acide sulfurique 9 N, agiter et compléter à 150 ml par de l'eau. Ajouter finalement une goutte de permanganate de potasse à 5 % et 2 ml de solution aqueuse de borohydrure de sodium à 1 % et mesurer la concentration en mercure par absorption atomique à la longueur d'onde de 253,7 nm (Appareil « Coleman », M.A.S. 50).

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Une série d'essais a eté effectuée en appliquant des solutions benzéniques de trois organomercuriels RHgCl ($R = CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$) de concentration connue sur une couche mince de gel de silice G à 7,5 % de NaCl. Dans ces conditions les composés organiques volatils comme les chlorures de méthylmercure et d'éthylmercure restent fixés par la couche adsorbante. Nous admettons que le NaCl donne lieu à la formation des complexes anioniques du type général $RHgCl_{n+1}^{-n}$ ($n = 1,2$). La stabilité de ces complexes a été étudiée en particulier par de nombreux auteurs [(6), (7), (8)] :



$$RHgCl + n\,Cl^- \rightleftarrows RHgCl_{n+1}^{-n}.$$

Après séchage dans un courant d'air, la récupération se fait par simple grattage de la poudre. L'interférence du benzène, qui absorbe aussi à la longueur d'onde de 253,7 nm est ainsi complètement éliminée. Les résultats expérimentaux, rassemblés dans le tableau montrent :

1° que le bilan du dosage précédé de la réduction du mercure organique par le borohydrure peut être évalué à 95 %;

2° que l'influence des ions chlorure est négligeable.

TABLEAU

*Bilan de récupération du mercure*

| Substance | µg Hg/ml Calculé | µg Hg/ml Trouvé |
|---|---|---|
| $CH_3HgCl$ | 0,56 | 0,54 |
| | 0,52 | 0,51 |
| | 0,48 | 0,46 |
| | 0,12 | 0,11 |
| | 0,02 | 0,03 |
| $C_2H_5HgCl$ | 0,42 | 0,42 |
| $C_6H_5HgCl$ | 0,96 | 0,98 |
| | 0,43 | 0,43 |
| Nul (benzène pur) | 0,00 | 0,00 |

Le mode opératoire décrit ci-dessus permet de doser d'une façon sélective la teneur en méthylmercure des poissons, c'est-à-dire d'après G. Westöö [2], la plus forte proportion du mercure organique présent dans les poissons.

(*) Séance du 6 janvier 1975.

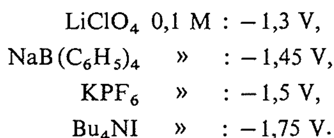
(1) G. Gage, *Analyst*, 86, 1961, p. 457.
(2) G. Westöö, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1790.
(3) J. Tatton et P. Wagstaffe, *J. Chromatog.*, 44, 1969, p. 284.
(4) G. van Kolmeschate et R. de Vos, *TNO-Nieuws*, 26, 1971, p. 415.
(5) J. Bisogni et A. Lawrence, *Environm. Sc. Techn.*, 8, 1974, p. 850.
(6) G. Schwarzenbach et M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 28.
(7) G. Plazzogna, P. Zanella et L. Doretti, *J. Organometal. Chem.*, 29, 1971, p. 169.
(8) J. Ealy et W. Shults, *Anal. Chim. Acta*, 64, 1973, p. 235.

*Ministère de l'Agriculture,*
*Institut de Recherches chimiques,*
5, *Molenstraat,*
1980 *Tervuren,*
*Belgique.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude des milieux hyperbasiques dans le diméthylacétamide.* Note (*) de Mme **Mylène Bréant** et M. **Joseph Georges**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'emploi du bis (méthoxy-2 éthoxy) alumino hydrure de sodium comme agent déshydratant dans le diméthylacétamide nous a permis d'obtenir, à l'électrode à hydrogène, un domaine d'environ 45 unités de pH. Les possibilités ainsi offertes sont illustrées par la détermination du pK de deux acides faibles : l'anthracène (pK = 27) et le phénanthrène (pK = 36).

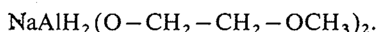
L'étude des milieux hyperbasiques dans le diméthylacétamide (DMA), solvant apro tonique, est perturbée par la présence de l'eau résiduelle contenue dans le solvant après distillation sous pression réduite d'azote. En effet, à l'électrode à hydrogène, l'eau se comporte comme un acide faible, lequel fixe la limitation cathodique du milieu à des valeurs de potentiel qui dépendent de la nature du cation de l'électrolyte support. Pour une solution contenant environ $3.10^{-2}$ mole.$l^{-1}$ d'eau, les limites par rapport à l'électrode de référence $Ag/AgCl_{sat}$, $KCl_{sat}$ dans le solvant sont les suivantes :



$LiClO_4$ 0,1 M : $-1,3$ V,
$NaB(C_6H_5)_4$ » : $-1,45$ V,
$KPF_6$ » : $-1,5$ V,
$Bu_4NI$ » : $-1,75$ V.

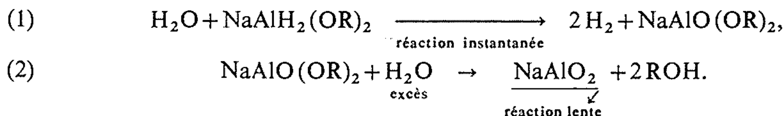
L'obtention de milieux très basiques et l'étude d'acides plus faibles que l'eau nécessitent donc une déshydratation préalable du solvant.

Les travaux de A. Caillet [1] dans le diméthoxy-1,2 éthane (DME) nous ont suggéré l'emploi d'un hydrure complexe susceptible de réagir sur les composés à hydrogène mobile [2] : le bis (méthoxy-2 éthoxy) aluminohydrure de sodium ou « vitride » [3] :



$$NaAlH_2(O-CH_2-CH_2-OCH_3)_2.$$

Dans le DME, on a proposé une réduction de l'eau en deux étapes [1] :



$$(1)\qquad H_2O+NaAlH_2(OR)_2 \xrightarrow[\text{réaction instantanée}]{} 2H_2+NaAlO(OR)_2,$$

$$(2)\qquad NaAlO(OR)_2+\underset{\text{excès}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{réaction lente}}{\underline{NaAlO_2}\downarrow} +2ROH.$$

Dans le DMA, l'addition de vitride s'accompagne d'un fort dégagement gazeux, la solution restant limpide. Le tracé des courbes intensité-potentiel à l'électrode à hydrogène permet de suivre l'avancement de la réaction; en effet, le « mur » de réduction de l'eau (*fig.* 1, courbe 1) se transforme en vagues cathodiques de plus en plus petites jusqu'à disparition totale (*fig.* 1, courbe 2). Simultanément, nous observons l'arrêt du dégagement gazeux au sein de la solution. Nous avons alors neutralisé une quantité d'eau comprise entre 3 et $3,5.10^{-2}$ mole.$l^{-1}$. En choisissant judicieusement l'indicateur, nous pouvons, comme l'a fait M. Bréant dans la N-méthylpyrrolidone [4], suivre cette réaction à l'aide d'un indicateur coloré.

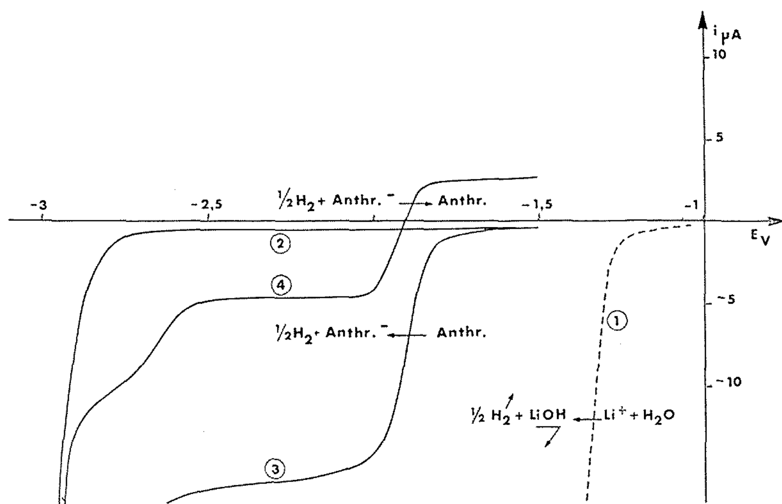



Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel du système anthracène/anthracène⊖ à l'électrode à hydrogène; milieu $LiClO_4$ 0,1 M.

1. Réduction de l'eau en présence de $LiClO_4$.
2. Courant résiduel après élimination de l'eau par le vitride.
3. Solution d'anthracène $6.10^{-3}$ M.
4. Solution d'anthracène partiellement réduite.

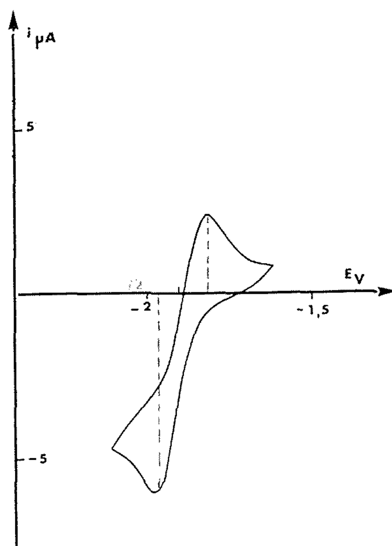



Fig. 2. — Système anthracène/anthracène⊖. Voltamétrie cyclique : $v = 0{,}025$ V.s$^{-1}$. Électrode de platine platiné.

Après élimination totale de l'eau résiduelle, nous obtenons, à l'électrode à hydrogène, un domaine de potentiel d'environ 2,6 V, ou, si nous admettons que la réponse de l'électrode est nernstienne dans tout le domaine, environ 45 unités de pH. Cependant, aucune vague d'oxydation correspondant à la présence d'une base forte n'apparaît, même lorsque la solution contient un excès de vitride. Compte tenu de la valeur du coefficient d'activité de transfert du proton de l'eau au DMA (+ 6,7) ([5]), la limite obtenue correspond à un niveau d'acidité dans l'eau de 51,7. Le DMA permet donc d'atteindre des milieux hyperbasiques.

Afin d'exploiter les possibilités offertes par ces milieux, nous nous sommes proposé d'étudier une série d'acides organiques très faibles et dont les dosages sont impossibles à réaliser en solution aqueuse. Dans le présent travail, nous décrivons le comportement de deux isomères de position : l'anthracène et le phénanthrène. A l'électrode à hydrogène, ces deux composés sont caractérisés par une vague cathodique située vers − 1,9 V pour l'anthracène (*fig.* 1, courbe 3) et vers − 2,4 V pour le phénanthrène. Le vitride est sans action sur ces hydrocarbures; nous avons donc mis en évidence leur base conjuguée par voltamétrie cyclique (*fig.* 2) et par le tracé des courbes intensité-potentiel (*fig.* 1, courbe 4) après réduction coulométrique à intensité constante. Ces deux méthodes nous ont permis de déterminer le potentiel normal des couples anthracène/anthracène$^{\ominus}$ et phénanthrène/phénanthrène$^{\ominus}$ :

$$\text{anthracène : } E^0 = -1{,}9 \text{ V/référence} = -1{,}6 \text{ V}/E^0_{H_2/H^+}$$

$$\text{phénanthrène : } E^0 = -2{,}4 \text{ V/référence} = -2{,}1 \text{ V}/E^0_{H_2/H^+}$$

En supposant que les systèmes sont rapides, nous obtenons pK = 27 pour l'anthracène et pK = 36 pour le phénanthrène.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) A. Caillet, *Thèse*, Paris, 1974.
(2) Eastman, *Org. Chem. Bull.*, 42, n° 3, 1970.
(3) J. Vit, B. Cazensky et J. Machacek, *Chem. Abstr.*, 70, 1969, p. 330, n° 115009; brevet français, n° 1515582, mars 1968.
(4) M. Breant, *Analysis* (à paraître).
(5) J. Georges, *Thèse* 3$^e$ *cycle*, Lyon, 1972.

*Équipe de Recherche C.N.R.S. n°* 100,
Bât. 401,
*Institut national des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système oxytrichlorure de phosphore-chlore.* Note (*) de MM. **Maurice Michaud** et **Jean-Marc Petit** †, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres liquide-solide de ce système met en évidence une péritexie à −57°C et une eutexie à −108°C. A l'invariant péritectique correspond un composé 2 $POCl_3.Cl_2$ qui cristallise difficilement. Un eutectique métastable se manifeste à −114°C. Enfin la formation d'un composé de formule 4 $POCl_3.Cl_2$ est envisagé.

Ce système a été étudié pour la première fois par Rollet et Graff ([1]) en 1934. Ces auteurs ont mis en évidence un composé de formule 2 $POCl_3$-$Cl_2$ qui présente une fusion non congruente à −55°C et participe à une eutexie (−107°C) avec le chlore.

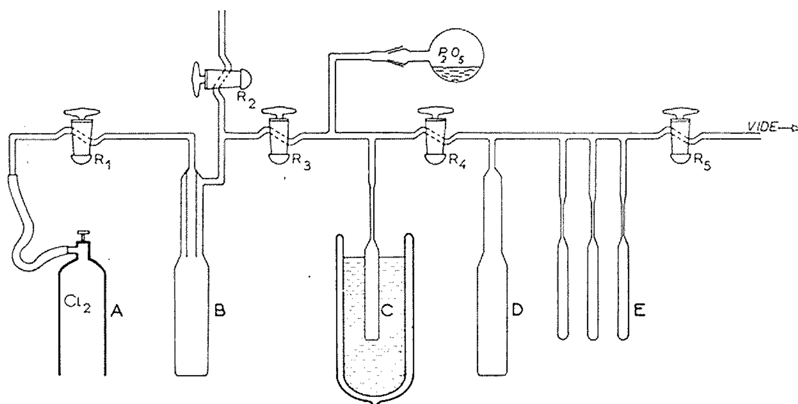



Fig. 1

L'existence de ce composé d'un type particulier nous a incités à reprendre l'étude systématique des équilibres liquide-solide du binaire oxytrichlorure de phosphore-chlore.

Les températures des changements d'état de ces corps sont notablement différentes. Le chlore fond à −101°C ([2]) et l'oxytrichlorure de phosphore à +1,4°C ([3]). Les points d'ébullition sont distants de plus de 140°C. Aussi était-il nécessaire de mettre au point un dispositif expérimental permettant le travail en vase clos pour la préparation de mélanges de composition connue avec précision.

L'appareillage de verre, représenté sur la figure 1, permet la distillation dans le vide du chlore et son conditionnement en petites ampoules E. Le chlore, de titre pondéral 99,5 %, est délivré par une petite bouteille d'acier A. Dans un premier temps il est soumis à une distillation fractionnée par passage dans les tubes B, C et D. Le chlore est ensuite condensé dans une série de petites ampoules E comportant chacune une extrémité effilée qui est scellée au chalumeau après un remplissage partiel.

La préparation des mélanges est réalisée à l'aide du dispositif de la figure 2. On introduit une masse déterminée de $POCl_3$ liquide dans le tube laboratoire L. Puis, par trempe dans l'air liquide, on solidifie le produit ainsi que l'ampoule de chlore disposée en P après

l'avoir pesée. On fait le vide dans l'appareil. En imprimant alors à la clé $R_1$ une légère rotation, on brise la pointe de l'ampoule. On laisse ensuite le tube P se réchauffer lentement; le chlore distille dans le tube laboratoire L maintenu dans l'azote liquide. Quand l'ampoule est vide, on isole le tube laboratoire en fermant le robinet $R_2$. Après introduction d'air sec dans la partie P on récupère pour une pesée l'ampoule et sa pointe de verre. On connaît ainsi la masse de chlore. Un agitateur magnétique N assurera dans le tube L l'homogénéisation du mélange.

Le dispositif d'échauffement et de refroidissement permet de travailler à basse température (*fig.* 2). Il comprend deux serpentins de verre traversés par un courant d'azote sec. Le premier serpentin est refroidi par de l'azote liquide contenu dans un dewar V. Le second

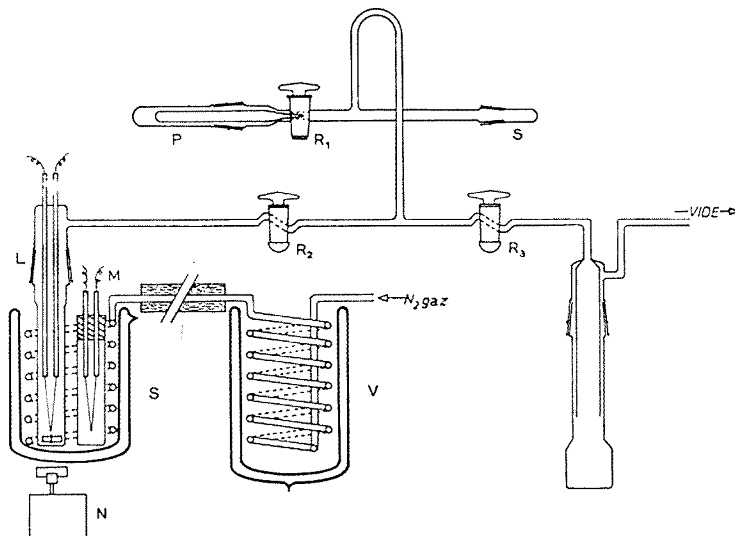



Fig. 2

est disposé autour d'un bloc d'aluminium (non représenté) qui comprend deux cavités cylindriques où sont logés les tubes L et M. L'ensemble est placé dans un dewar S transparent à fond plat et constitue un dispositif symétrique d'analyse thermique différentielle. Le tube M renferme le corps de référence (magnésie). Les couples de nickel-chrome sont reliés à un potentiomètre enregistreur « Meci » à deux pistes.

L'ensemble des équilibres liquide-solide est représenté sur la figure 3; en abscisse sont portées les compositions pondérales en $Cl_2$. L'analyse thermique différentielle a permis non seulement de retrouver les résultats déjà signalés mais de mettre en évidence des phénomènes métastables marqués en pointillés.

Tous les mélanges manifestent au refroidissement une tendance à la surfusion qui augmente dans la zone riche en $POCl_3$; de plus, la formation des équilibres stables n'est pas toujours spontanée. Pour obtenir une nucléation et une cristallisation complète des phases stables, les mélanges sont soumis à des recuits d'une durée de 10 à 15 h à des températures comprises entre $-195$ et $-120$°C. On obtient alors au réchauffement une eutexie à $-108$°C et une péritexie à $-57$°C. L'étude calorimétrique de l'invariant péri-

tectique conduit à la composition 2 $POCl_3.Cl_2$. Le point de transition a pour composition 43 % et le point d'eutexie 79 % en $Cl_2$. Le graphique calorimétrique de l'invariant eutectique donne comme limite gauche le composé précédent.

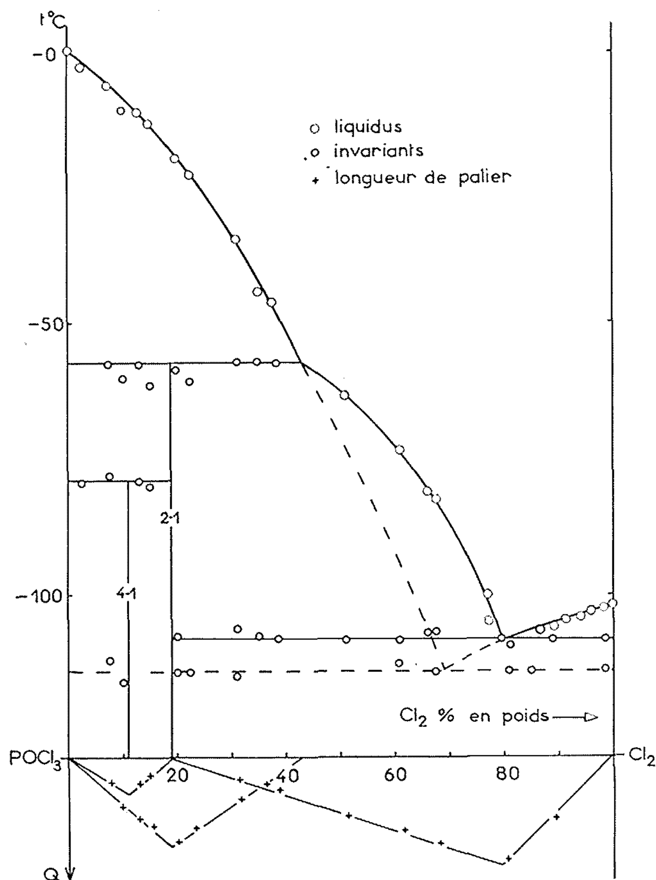



Fig. 3

La réaction péritectique ne se produisant pas au cours d'un refroidissement rapide sans agitation du mélange on aboutit à une eutexie métastable (−114°C) entre les deux constituants du système. Le passage aux équilibres stables peut alors avoit lieu soit après l'arrêt du refroidissement aux environs de l'eutexie métastable : une recalescence brutale apparaît; soit au réchauffement lent du mélange préalablement solidifié : un phénomène exothermique accentué se manifeste.

Enfin la présence vers −78°C d'accidents thermiques plus ou moins marqués avec les mélanges compris entre 0 et 20 % conduit à envisager sur la base de la calorimétrie l'hypothèse de la formation d'un composé de formule 4 $POCl_3.Cl_2$.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

([1]) A. P. ROLLET et W. GRAFF, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 555.
([2]) F. D. ROSSINI et D. D. WAGMAN, *Natl. Bur. Std.* (US). Circ. n° 500, 1952, p. 549.
([3]) C. R. WITSCHONKE, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 562.

*Université Pierre et Marie Curie,*
*Laboratoire de Chimie structurale des matériaux,*
4, *place Jussieu*, Bât. F,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations à haute température de la conduction mixte, ionique, électronique, des sesquioxydes de lanthanides en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.* Note (*) de M. **Yves Wilbert**, M^mes **Nicole Dherbomez** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Georges Champetier.

Les caractéristiques électriques des sesquioxydes de lanthanides, semi-conducteurs mixtes, sont déterminées à partir des variations isothermes de la résistance électrique en fonction de la pression d'oxygène.

Plusieurs méthodes permettent la détermination du nombre de transfert ionique dans les électrolytes solides, en particulier dans les oxydes : par la variation de la masse au cours d'une électrolyse ([1]), à partir du coefficient de diffusion de l'isotope $^{18}O$ dans l'oxyde ([2]), par la mesure de la f. é. m. de la pile électrochimique à électrolyte solide [([3]) à ([7])], ou par étude de la polarisation de l'oxyde par un courant électrique [([8]) et ([9])].

Ces différentes méthodes sont générales et s'appliquent théoriquement à n'importe quel oxyde de conduction mixte. Elles présentent cependant un inconvénient : leur réalisation nécessite des expériences complexes et délicates.

Dans le cas particulier des oxydes des lanthanides quasi-stœchiométriques et dans le domaine des pressions d'oxygène où ceux-ci ont une conduction de type $p$, le nombre de transfert ionique peut être calculé à partir des variations isothermes de la résistance électrique en fonction de la pression d'oxygène.

Nous avons montré précédemment [([10]) et ([11])] que les oxydes de terres rares se divisent en deux groupes d'après leurs propriétés de non-stœchiométrie :

— les oxydes de cérium, praséodyme et terbium de formule générale $MO_x$ avec $x$ compris entre 2 et 1,5 sont à haute température des composés de non-stœchiométrie notable et présentent des changements de phase en fonction de la pression d'oxygène;

— les autres oxydes ($Nd_2O_3$, $Sm_2O_3$, $Eu_2O_3$, $Gd_2O_3$, $Dy_2O_3$, $Ho_2O_3$, $Er_2O_3$, $Tm_2O_3$, $Yb_2O_3$ et $Lu_2O_3$) de formule générale $Ln_2O_3$ sont pratiquement stœchiométriques dans les domaines de températures (800-1 200°C) et de pressions d'oxygène ($1\text{-}10^{-18}$ atm) étudiés. Au point de vue électrique, ce sont des semi-conducteurs amphotères et mixtes; ils sont caractérisés par une transition type $p$-type $n$ dans l'échelle décroissante des pressions d'oxygène et ils possèdent des conductivités ionique et électronique du même ordre de grandeur.

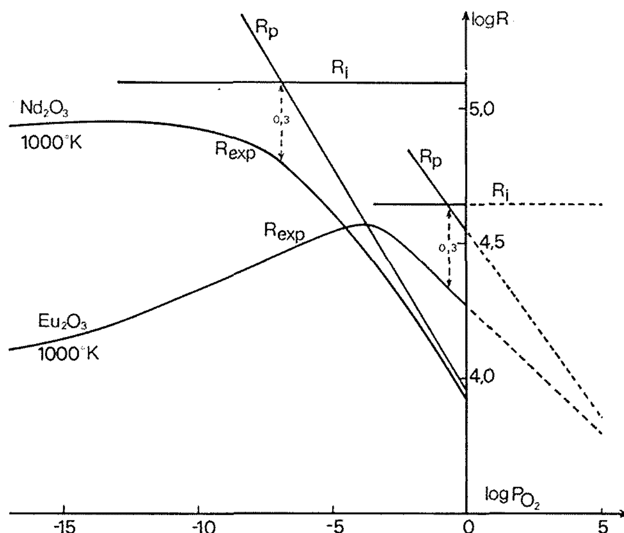
Pour les oxydes $Sm_2O_3$, $Gd_2O_3$ et $Dy_2O_3$ ([12]) dans la zone de conduction de type $p$, la décomposition en deux droites des courbes isothermes $\log R_{exp} = f(\log p_{O_2})$ permet de déduire les résistances $R_i$ et $R_p$, représentatives des contributions ionique et électronique de type $p$ et reliées par la loi :

$$\frac{1}{R_{exp}} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_i},$$

$R_i$ est indépendant de la pression d'oxygène et $R_p$ varie comme $p_{O_2}^{-1/m}$ avec $m$ généralement compris entre 4 et 6. Les valeurs du nombre de transfert ionique $t_i$, égal au rapport $R_{exp}/R_i$, sont vérifiées par la méthode de la f. é. m tant que l'oxyde est de type $p$ ([6]).

Comme les oxydes de lanthanides quasi-stœchiométriques présentent tous les mêmes propriétés électriques générales, nous pouvons étendre les résultats obtenus pour les oxydes de samarium, gadolinium et dysprosium à tous les autres.

A une température donnée, les pressions d'oxygène correspondant à la transition $p-n$ sont comprises pour l'ensemble des sesquioxydes entre celles de $Nd_2O_3$ et de $Eu_2O_3$ (*fig.*).




Variations à 1 000°C des résistances $R_{exp}$, $R_i$ et $R_p$ des oxydes $Nd_2O_3$ et $Eu_2O_3$ en fonction de la pression d'oxygène.

Les caractéristiques électriques de ces oxydes sont définies dans le tableau par :

– $p_{O_2(p-n)}$, pression d'oxygène de la transition $p-n$;

– $p_{\oplus}$, pression d'oxygène pour laquelle $R_i = R_p$;

– $m$, coefficient de la variation $R_p$ en fonction de la pression d'oxygène ($R_p \propto p_{O_2}^{-1/m}$);

– ε, énergie d'activation de la conduction ionique.

Dans la zone de conduction de type $p$, le nombre de transfert $t_i$ est relié à $m$ et $p_{\oplus}$ par la relation ([5]) :

$$t_i = \left[1 + \left(\frac{p_{O_2}}{p_{\oplus}}\right)^{1/m}\right]^{-1}.$$

La f. é. m. E de l'électrolyte solide est déterminée graphiquement ou calculée à partir de la relation :

$$E = \frac{RT}{4F}\int_0^{\text{Log}\, p_{O_2}} t_i \, d\, \text{Log}_e\, p_{O_2}.$$

TABLEAU

| (*) $Ln_2O_3$ | $t$ (°C) | $m$ | $\log p_{\oplus}$ | $\log p_{O_2}$ ($p - n$) | ε (eV) | Structure cristalline |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Nd_2O_3$ | 800 | 6,0 | −7,1 | −14,0 | 0,87 | A |
| | 900 | 6,0 | −7,0 | −13,5 | | |
| | 1 000 | 6,0 | −6,9 | −13,0 | | |
| | 1 100 | 6,0 | −6,5 | −12,5 | | |
| | 1 200 | 6,0 | −6,4 | −11,5 | | |
| $Eu_2O_3$ | 800 | 9,4 | −1,0 (**) | − 5,5 | 1,09 | B |
| | 900 | 8,8 | −0,3 (**) | − 4,0 | | |
| | 1 000 | 7,2 | −0,7 (**) | − 3,5 | | |
| | 1 100 | 9,8 | +1,3 (**) | − 2,5 | 1,41 | C |
| | 1 200 | 9,2 | +1,9 (**) | − 2,2 | | |
| $Ho_2O_3$ | 1 000 | 4,0 | −3,7 | − 8,5 | 1,89 | C |
| | 1 100 | 4,0 | −3,9 | − 7,8 | | |
| | 1 200 | 4,0 | −2,9 | − 7,0 | | |
| $Er_2O_3$ | 1 000 | 6,0 | −2,8 | − 8,2 | 1,29 | C |
| | 1 100 | 6,0 | −3,6 | − 7,7 | | |
| | 1 200 | 6,0 | −4,0 | − 7,0 | | |
| $Tm_2O_3$ | 1 000 | 5,0 | −3,0 | − 8,0 | 1,65 | C |
| | 1 100 | 5,0 | −3,6 | − 7,5 | | |
| | 1 200 | 5,4 | −3,7 | − 7,0 | | |
| $Yb_2O_3$ | 1 000 | 7,0 | −3,5 | − 8,5 | 1,49 | C |
| | 1 100 | 6,0 | −4,1 | − 7,2 | | |
| | 1 200 | 6,0 | −4,3 | − 6,5 | | |
| $Lu_2O_3$ | 1 000 | 6,5 | −4,3 | − 9,7 | 1,96 | C |
| | 1 100 | 6,0 | −4,3 | − 8,5 | | |
| | 1 200 | 6,0 | −4,2 | − 6,8 | | |

(*) Les propriétés électriques des oxydes $Sm_2O_3$, $Gd_2O_3$ et $Dy_2O_3$ ont fait l'objet d'une précédente Note ([12]).

(**) Valeurs déterminées par extrapolation vers des pressions d'oxygène supérieures à 1 atm.

Dans la zone de conduction de type $n$, ce mode de calcul de $t_i$ n'est plus valable car la résistance ionique $R_i$ varie avec la pression d'oxygène.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

([1]) TUBANDT, REINHOLD et LIEBOLD, *Z. anorg. u. Allgem Cem*, 197, 1931, p. 225.
([2]) W. D. KINGERY, J. RAPPIS, M. E. DOTY et D. C. HILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1959, p. 393.
([3]) S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.*, 36, 1959, p. 1384.
([4]) H. SCHMALZRIED, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 66, 1962, p. 572.
([5]) H. SCHMALZRIED, *Z. Physik. Chem.*, 38, 1963, p. 87.
([6]) V. B. TARE et H. SCHMALZRIED, *Z. Physik. Chem.*, 43, 1964, p. 30.
([7]) B. C. H. STEELE et C. B. ALCOCK, *Tranc. Met. Soc. AIME*, 233, 1965, p. 1359.
([8]) R. W. VEST et N. M. TALLAN, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 543.
([9]) S. ROITTI et V. LONGO, *Ceramurgia*, 3, 1972, p. 172.
([10]) Y. WILBERT, *Thèse*, Amiens, 1971.
([11]) N. DHERBOMEZ, *Thèse*, Amiens, 1974.
([12]) Y. WILBERT H. BREUIL et N. DHERBOMEZ, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 373.

*Laboratoire de Chimie générale,*
*U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,*
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens Cedex.*

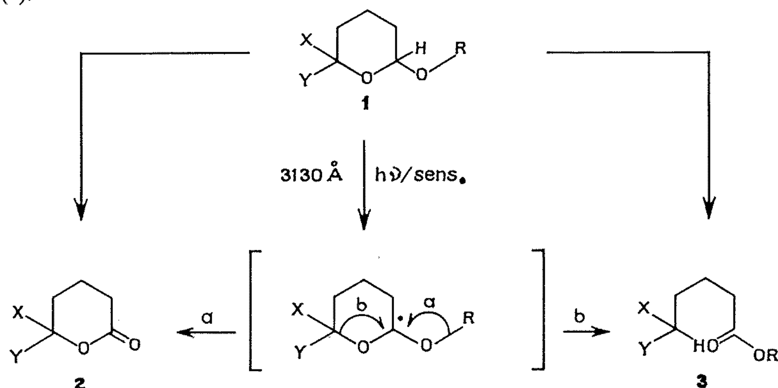
CHIMIE ORGANIQUE. – *Dégradation photochimique des acétals cycliques.*

Note (*) de MM. **Christian Bernasconi** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Henri Normant.

Après addition de l'acétoïne sur divers éthers vinyliques cycliques, les acétals cycliques obtenus **1** donnent par photolyse les lactones **2** avec de bons rendements en évitant toute coupure endocyclique observée pour les acétals cycliques **1** substitués ne présentant pas de fonction carbonylée.

La dégradation des acétals cycliques tels que les alcoxy-2 tétrahydropyrannes **1** peut se réaliser avec une fragmentation des liaisons carbone-oxygène extracyclique (voie *a*) ou endocyclique (voie *b*). Ces ruptures ont été observées lors de processus ioniques [(1), (2)], radicalaires (3) et récemment abordées lors de processus photochimiques (4).

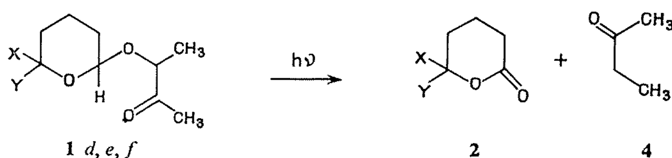
Dans ce dernier cas, la fragmentation exocyclique (voie *a*) a été principalement signalée; par contre, en présence d'acide de Lewis, l'hétérolyse endocyclique (voie *b*) est prédominante (1).




La compétition entre les processus *a* et *b* de photolyse doit dépendre du nombre, de la nature, de la configuration et de la conformation des substituants X et Y. En outre, l'emploi de photosensibilisateur (benzophénone) devrait être avantageusement remplacé par l'introduction d'un substituant R à fonction carbonyle qui permettrait une réaction de photodécomposition de type Norrish II pour l'acétal cyclique initial **1**.

En effet, l'acétoïne s'additionne facilement en milieu acide sur les éthers vinyliques cycliques comme le dihydropyranne pour conduire aux acétals **1** ($R = CH_3-\underset{|}{C}H-CO-CH_3$).

La photolyse de ces derniers se fait uniquement selon la voie *a* et avec un bon rendement en produit final.



Les résultats obtenus lors de la photolyse de **1** sont donnés dans le tableau suivant.

TABLEAU

*Photolyse des acétals cycliques* **1**

| **1** (solvant : benzène) | (%) **2** | (%) **3** | Rdt (*) **2** (%) | Rdt (*) **3** (%) |
|---|---|---|---|---|
| *En présence de benzophénone .* | | | | |
| *a* R = $CH_3$; X = Y = H | 94 (4) | 6 (4) | 8 | 0,5 |
| *b* R = $CH_3$; X = Y = $CH_3$ | 38 | 62 | 12 | 20 |
| *c* R = $CH_3$; X = $OCH_3$; Y = H (*cis* 15 %, *trans* 85 %) | Traces | ≃ 100 | ≃ 0 | 12 |
| *Sans benzophénone :* | | | | |
| *d* R = $CH_3-CH(-)-C(=O)-CH_3$; X = Y = H | 100 | 0 | 58 | 0 |
| *e* R = $CH_3-CH(-)-C(=O)-CH_3$; X = Y = $CH_3$ | 100 | 0 | 63 | 0 |
| *f* R = $CH_3-CH(-)-C(=O)-CH_3$; X = $OCH_3$; Y = H *cis* + *trans* | 100 | 0 | 69 | 0 |

(*) Rendement mesuré par rapport à **1** consommé.

L'examen de ce tableau permet de préciser :

— *La facilité de photolyse et l'augmentation du taux de fragmentation endocyclique* (*voie b*) *en fonction :*

*du nombre de substituants alkyle.* Ainsi, pour l'acétal disubstitué **1** *b* (X = Y = $CH_3$), la photolyse intracyclique selon la voie *b* est préférentielle;

*de la présence d'un substituant électrodonneur.* Ainsi, pour l'acétal **1** *c* (X = $OCH_3$, Y = H *cis* 15 %, *trans* 85 %), la fragmentation intracyclique selon la voie *b* devient prépondérante.

— *L'influence favorable du substituant dérivé de l'acétoïne* (R = $CH_3-CH(-)-CO-CH_3$) *sur le rendement en photolyse* de **1** en **2** (voie *a*). Dans ce cas, le processus intramoléculaire d'arrachement d'hydrogène au niveau du carbone acétalique est confirmé par la formation simultanée de lactone **2** et de butanone **4**. Cette photodégradation devient ainsi régiospécifique.

En outre, une étude cinétique (*fig.* **1**) effectuée lors de la photolyse des diméthoxy-2.6 tétrahydropyrannes *cis* et *trans* (X = H, Y = $OCH_3$, R = Me) indique une photodégradation environ deux fois plus rapide du dérivé *cis* **1** *c* par rapport au *trans*, avec formation de l'ester correspondant (voie *b*). La conformation de **1** *c cis* préférentiellement diéquatoriale ([5]) semble donc favoriser la photolyse. Cette fragmentation privilégiée peut être rapprochée des observations faites par Deslongchamps et coll. ([6]) pour l'ozonolyse des acétals.

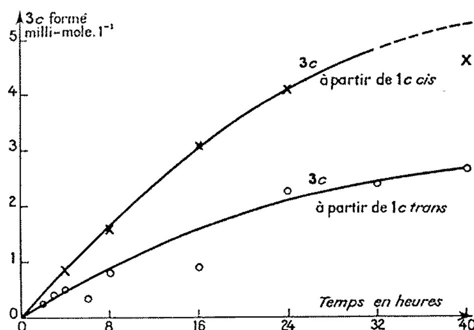
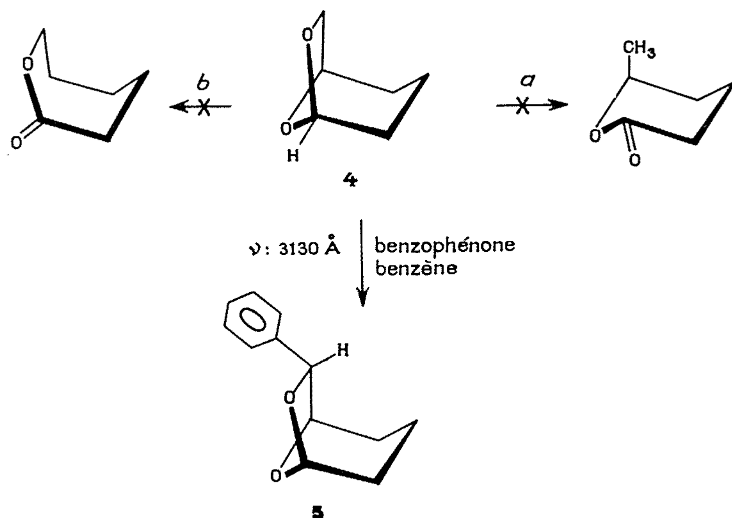



Fig. 1

La photolyse de la liaison carbone-hydrogène acétalique pour les diméthoxy-2.6 tétrahydropyrannes serait donc facilitée lorsque le maximum de liaisons C—H adopte une conformation axiale. Il est à remarquer que l'acétal à conformation bloquée **4** ne subit pas la photolyse *endo* ou exocyclique puisque le seul composé **5** de configuration *exo* déjà connu a été isolé (Rdt = 19 %) (7). Ce composé est formé par réaction du solvant constitué par le benzène, réaction qui a déjà été observée lors de la photolyse du penta-O-acétyl aldéhydo D-glucose (8).




La photodégradation des acétals cycliques à fonction carbonyle conduit avec un bon rendement à une synthèse photochimique de lactones et évite l'ouverture du cycle. Les applications de cette réaction sont actuellement recherchées dans le domaine des osides et autres sucres à fonctions complexes.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) P. C. Loewen, L. P. Makhubu et R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, 50, 1972, p. 1502.

(2) P. C. Loewen et R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, 50, 1972, p. 3639.

(3) E. S. Huyser, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1820.

(4) T. Yamagishi, T. Yoshimoto et U. K. Minami, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2795.

(5) Y. Bahurel, M. Lissac-Cahu, G. Descotes, M. Gelin, J. Delmau et J. Duplan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4006.

(6) P. Deslongchamps, C. Moreau, D. Frehel et P. Atlani, *Canad. J. Chem.*, 50, 1972, p. 3402.

(7) J. Colonge, J. Buendia et M. Guignard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 956.

(8) R. L. Whistler et Khong Seng Ong, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2575.

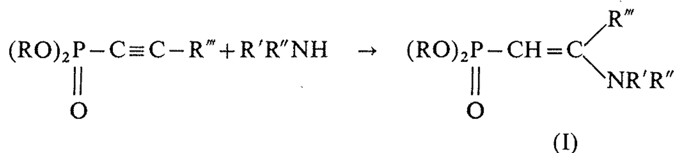
*Département de Chimie organique,*
*Laboratoire de Chimie organique II,*
*E. S. C. I. L.,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énamines organophosphorées*. Note (*) de MM. **Jean-Yves Merour**, **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition nucléophile d'amines sur deux phosphonates alléniques a été effectuée. Il se forme des énamines organophosphorées avec de bons rendements. Les amines s'additionnent de façon prépondérante en β.γ sur la partie allénique.

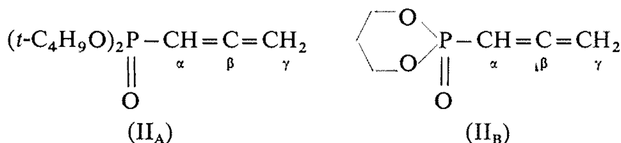
Les additions nucléophiles sur un système allénique sont aisées si ce dernier est activé par un groupement électro-attracteur [1] [sulfone [2], nitrile [3], [4]].

Arens [5] puis Chattha et Aguiar [6] ont montré que les amines primaires ou secondaires réagissent sur les phosphonates acétyléniques pour conduire aux énamines (I) :



Sturtz [7] a obtenu des composés analogues par action d'amines sur les phosphonates β-halogéno β-éthyléniques.

Dans cette Note, nous étudierons l'action des amines sur les phosphonates alléniques ($II_A$) et ($II_B$) obtenus facilement par isomérisation thermique des phosphites de propargyle correspondants.



Si l'on fait réagir une amine primaire ou secondaire sur l'un ou l'autre de ces phosphonates alléniques sans milieu intermédiaire ou dans le méthanol, on observe une réaction exothermique; et on obtient avec de bons rendements les énamines correspondantes (tableau I).

Les analyses spectrales des produits obtenus montrent qu'il se forme uniquement des composés du type phosphovinylique (III), sauf avec l'éthylèneimine qui donne avec ($II_A$) le dérivé phosphoallylique (IV). Un tel comportement de l'éthylèneimine a été aussi observé avec les sulfones alléniques [2].

[RMN $CDCl_3$ : $P-\underline{CH_2}$ (d) $\delta = 2{,}62.10^{-6}$, $J = 21$ Hz; $=\underline{CH_2}$ (d) $\delta = 4{,}39.10^{-6}$ et (d) $\delta = 4{,}54.10^{-6}$]

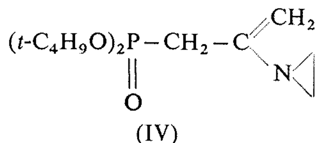
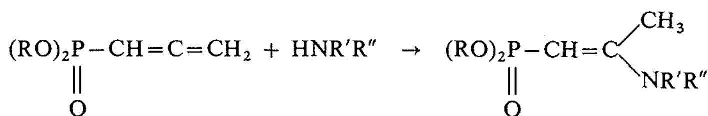


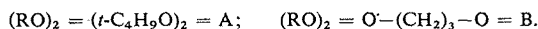
TABLEAU I



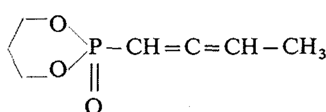


| N° | $(RO)_2$ | Amine R′ | Amine R″ | Durée de réaction (h) | (III) F (°C) (*) | (III) Rdt (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | A | $CH_3$ | H | 2 | 91 | 87 |
| 2. | A | $CH_3$ | $CH_3$ | 2 | – | 95 |
| 3. | A | $C_2H_5$ | H | 2 | 84 | 85 |
| 4. | A | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 2 | – | 94 |
| 5. | B | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 1 | – | 86 |
| 6. | B | $i$-$C_3H_7$ | H | 3 | – | 91 |
| 7. | A | $(CH_3)_2N-(CH_2)_3$ | H | 6 | 58 | 75 |
| 8. | A | $CF_3$-$C_6H_4$-$CH_2-CH(CH_3)$ | $C_2H_5$ | 24 | 67 | 50 |
| 9. | A | $HO-CH_2-CH_2$ | H | 1 | 86 | 80 |

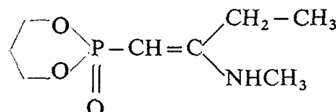
(*) Les composés 2, 4, 5 et 6 sont sous forme d'huile :



Signalons que le dérivé allénique méthylé (V) réagit avec la méthylamine pour conduire aussi au composé phosphovinylique (VI) :



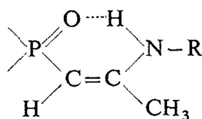
(V)



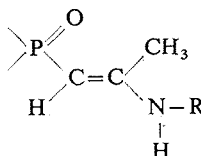
(VI)

Le spectre infrarouge de ces énamines montre une absorption forte dans la région de 1 575 $cm^{-1}$ $\nu_{C=C}$. Les « ène thiols » correspondants absorbent dans la région de 1 590 $cm^{-1}$.

Dans le cas d'amines primaires, les énamines résultantes montrent deux signaux du N – H en RMN ayant des déplacements chimiques très différents impliquant un mélange d'isomère *cis trans*.



*cis*



*trans*

Selon un raisonnement analogue à ([6]) le proton du groupe amino sortant à champ le plus bas est attribué à l'isomère *cis*. D'autre part, le proton vinylique *trans* résonne à champ plus faible que le proton vinylique en *cis* (effet du groupement amino) ([8]). Dans ces composés le groupement méthyle du composé *cis* résonne à champ légèrement plus fort que pour le composé *trans* (tableau II).

TABLEAU II

| | Isomère | | P–CH | | | | NH ([a]) | | $CH_3$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *cis* (%) | *trans* (%) | *cis* δ | *cis* JHz | *trans* δ | *trans* JHz | *cis* δ | *trans* δ | *cis* δ | *trans* δ | | *trans* JHz |
| 1 ([b]).... | 60 | 40 | 3,63 | (d) 10,5 | 3,93 | (d) 12 | 7,30 | 4,50 | 1,89 | 2,12 | (d) | 2 |
| 2 ([c]).... | – | 100 | – | – | 3,98 | (d) 10 | – | – | – | 2,20 | (q) ([d]) | 2 |
| 3....... | 65 | 35 | 3,60 | (d) 12 | 3,98 | (d) 10,5 | 7,25 | 4,50 | 1,89 | 2,09 | (d) | 2 |
| 4....... | | 100 | – | – | 3,95 | (d) 9,5 | – | – | – | 2,18 | (q) ([d]) | 2 |
| 5....... | | 100 | – | – | 3,80 | (d) 9,5 | – | – | – | 2,25 | (d) | 2 |
| 6....... | 50 | 50 | 3,55 | (d) 13 | 3,85 | (d) 9,5 | 7,40 | ([e]) | 1,98 | 2,15 | (d) | 2 |
| 7....... | 65 | 35 | 3,52 | (d) 10,5 | 3,78 | (d) 9,5 | 7,45 | 5,80 | 1,88 | 2,08 | (d) | 1,5 |
| 8....... | | 90 | – | – | 4,08 | (d) 9,5 | – | – | – | 2,08 | (d) | 2 |
| 9 ([f]).... | 55 | 45 | 3,55 | (d) 6 | 3,70 | (d) 5 | 7,10 | 5,15 | 1,90 | 2,10 | (d) | 1,5 |

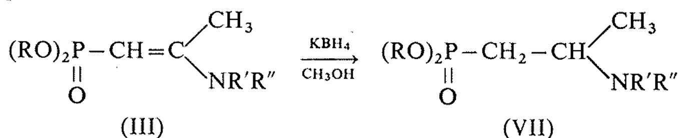
([a]) δNH sensible à la dilution; ([b]) $NH\underline{CH_3}$ (d) δ = 2,83 *cis* et (d) δ = 2,60 *trans*; ([c]) $N(\underline{CH_3})_2$ (s) δ = 2,90; ([d]) doublet dédoublé J = 2 et 0,6; ([e]) NH sous $PO\underline{CH}$; ([f]) OH (s) δ = 3,42.
s = singulet, d = doublet, q = quadruplet, δ en parties par million, solution $CDCl_3$, TMS en réf. int.

Les composés **2**, **4**, **5**, **8** semblent exister uniquement sous la forme *trans* qui est la plus stable ([10]) en l'absence de liaison hydrogène. Le composé **1** recristallisé à chaud donne un rapport *cis/trans* 40/60.

Les valeurs des déplacements chimiques $P-\underline{CH}=$ montrent qu'ils résonnent à champ plus fort que les composés analogues comportant un atome de soufre au lieu d'un atome d'azote ([6]).

La formation d'énamine organophosphorée est beaucoup plus rapide à partir du système allénique (2 h à température ambiante) que du système acétylénique substitué (4 jours au reflux de l'amine en grand excès) ([6]). Par cette méthode des amines lourdes et polyfonctionnelles peuvent être additionnées au système allénique. Ces énamines déjà utilisées comme intermédiaires de synthèses de composés carbonylés ([11]) sont d'un accès plus facile à partir des phosphonates alléniques.

Elles peuvent être réduites par le borohydrure de potassium; ainsi les composés **2** et **8** ont été transformés en aminophosphonique (VII) dont les groupements « *t*.butyloxy » peuvent être éliminés facilement par hydrolyse acide pour conduire aux acides aminoalkylphosphoniques.




(VII) RMN [disparition du proton vinylique; $\underline{CH_3}$ C (d) δ ≃ $1{,}15.10^{-6}$, J = 6 Hz].

(*) Séance du 23 décembre 1974.

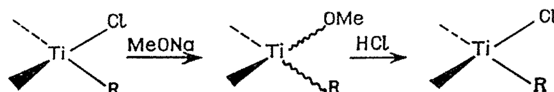
(1) D. R. Taylor, *Chem. Rev.*, 1967, p. 67.
(2) W. E. Truce et L. D. Markley, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3275.
(3) F. Theron et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2994.
(4) P. M. Greaves et S. R. Landor, *Chem. Comm.*, 1966, p. 322.
(5) W. Hagens, H. T. J. Bos, W. Voskuil et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 88, 1969, p. 71.
(6) M. S. Chattha et A. M. Aguiar, *J. Org. Chim.*, 38, 1973, p. 820.
(7) G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1345.
(8) W. E. Truce et D. G. Brady, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3543.
(9) C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc.*, suppl. I, 1964, p. 5863.
(10) G. Isaksson, J. Sandstrom et I. Wennerbeck, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2233.
(11) W. Nagata et Y. Hayase, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 460.

*Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,*
*Centre Marcel Delépine,*
C. N. R. S.-D. R. M. E.,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diastéréoisomérie en série du titanocène : synthèse de couples de diastéréoisomères présentant un élément chiral sur le groupe triméthylène d'une structure pontée.* Note (*) de MM. **Alain Dormond**, **Jean-Pierre Letourneux** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

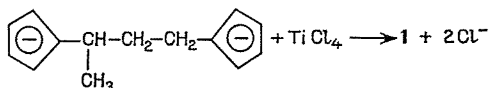
Au départ du dichlorure de l'[α-méthyltriméthylène]-1.1' titanocène, on accède à divers couples de complexes diastéréoisomères. Ces substrats sont utilisés pour définir certains aspects de la stéréochimie dynamique de l'échange des coordinats σ-liés au niveau de l'atome de titane chiral.

Plusieurs résultats récents [(1), (2)] montrent qu'il est possible d'isoler des couples de diastéréoisomères dont l'un des éléments chiraux est un atome de titane asymétrique. Ces diastéréoisomères sont en principe aptes à servir de substrats pour l'étude de la stéréochimie dynamique de la substitution au niveau de l'atome de titane. On a établi en particulier (2) que dans la suite des transformations indiquées au départ du substrat




$(h^5\text{-}C_5H_5)\,(h^5\text{-}C_5H_4\overset{*}{C}HCH_3\,\Phi)\,TiC_6F_5Cl$, le premier stade peut être partiellement stéréosélectif et que le deuxième stade est stéréospécifique. Dans ce cas, la forme prépondérante obtenue au stade intermédiaire redonne un diastéréoisomère dont la configuration sur l'atome de titane est inversée. Mais ce résultat global ne permet pas de définir avec certitude la stéréochimie dynamique du dernier stade. De plus, les deux diastéréoisomères intermédiaires n'ont pu être isolés à l'état cristallisé, et cette impossibilité élimine toute approche structurale par analyse cristallographique. Cette Note décrit une nouvelle série de substrats dont les couples de diastéréoisomères ont été isolés à l'état cristallisé à tous les stades.

Ce résultat a été obtenu au départ du dichlorure de l' [α-méthyltriméthylène]-1.1'titanocène. Cette structure est préparée par une méthode analogue à celle déjà utilisée pour la synthèse du composé non méthylé (3) :




On oppose tout d'abord du cyclopentadiényl sodium au dibromo-1.3 butane dans le THF. Le produit de la réaction est filtré et le filtrat est agité pendant une nuit avec une suspension d'hydrure de sodium dans le THF à 50°. La liqueur décantée est enfin ajoutée à une suspension éthérée de $TiCl_4$. Après hydrolyse par HCl aqueux, on extrait le précipité au chlorure de méthylène. La solution est traitée sur charbon activé puis évaporée.

On isole finalement, après recristallisation dans le benzène, des cristaux brun violet de dichlorure **1** ($C_{14}H_{16}TiCl_2$), F 198°C (Rdt ≃ 10 %).

Une réaction du même type a été tentée au départ du dibromo-1.2 propane et du dibromo-1.4 pentane. Dans le premier cas, aucune trace du dichlorure ponté n'a pu être décelée. Dans le second cas, on isole une très faible quantité d'un composé, F 208°C dont le spectre de masse correspond à celui du dichlorure di-$h^5$-$[C_5H_3(CH_2CH_2CH_2CHMe)]_2TiCl_2$.

L'action du diméthyl-2.6 phénol sur le dichlorure **1** en présence de $NaNH_2$ donne un mélange des deux composés aryloxy **2** *a*, F 153° et **2** *b*, F 127° ($C_{22}H_{25}OClTi$) qui ont pu être séparés par chromatographie sur couche mince (éluant : benzène/hexane/éther : 8/10/1).

Le chlorure de phénylmagnésium donne également deux isomères **3** *a* et **3** *b*, mais ces composés sont instables dans les conditions de la séparation chromatographique et n'ont pu être séparés.

Par contre, le bromure de pentafluorophénylmagnésium donne avec de bons rendements les deux diastéréoisomères **4** *a*, F 174° et **4** *b*, F 182° ($C_{20}H_{16}F_5ClTi$). Ces deux diastéréoisomères, souillés au départ par des traces des dérivés bromés formés par suite d'une réaction d'échange, ont été purifiés et séparés par chromatographie (éluant : hexane/éther : 95/5).

CH3 Cl Ti Cl
1

CH3 Cl Ti R
2 *a*, 2 *b* : R = $OC_6H_3Me_2$,
3 *a*, 3 *b* : R = $C_6H_5$,
4 *a*, 4 *b* : R = $C_6F_5$.

CH3 OCH3 Ti C6F5
5 *a*, 5 *b*

Si on oppose à **4** *a* ou **4** *b* le méthylate de sodium en solution méthanolique, on isole respectivement les diastéréoisomères **5** *a*, F 114° et **5** *b*, F 142° ($C_{21}H_{19}OF_5Ti$) en proportions sensiblement égales. Mais, si la réaction est conduite en milieu benzénique et en présence d'un défaut de méthylate de sodium, elle est partiellement stéréosélective.

Enfin, la rupture, sélective, de la liaison Ti–O de **5** *a* ou **5** *b* par HCl en solution benzénique apparaît stéréospécifique : l'isomère majoritaire, **5** *a*, obtenu au départ de **4** *a* redonne **4** *a* et l'isomère majoritaire, **5** *b*, obtenu au départ de **4** *a* redonne **4** *b* :

$$4\,a \xrightarrow[(C_6H_6)]{MeONa} \left\{ \begin{array}{l} 5\,a\,(\simeq 70\,\%) \xrightarrow[(C_6H_6)]{HCl} 4\,a \\ \quad + \\ 5\,b\,(\simeq 30\,\%) \end{array} \right.$$

$$4\,b \xrightarrow[(C_6H_6)]{MeONa} \left\{ \begin{array}{l} 5\,a\,(\simeq 15\,\%) \\ \quad + \\ 5\,b\,(\simeq 85\,\%) \xrightarrow[(C_6H_6)]{HCl} 4\,b \end{array} \right.$$

Cet ensemble de transformations présente un contraste par rapport à celui réalisé sur des substrats non pontés ([2]).

Toutefois, ce contraste n'est pas fondamental puisqu'il porte uniquement sur le sens de la stéréosélectivité observée dans l'action du méthylate. Il n'est pas étonnant, *a priori*, que le sens de cette stéréosélectivité dépende de la nature du groupe inducteur. Il est également possible que ce sens dépende également du radical R pour un même inducteur.

La stéréospécificité de l'action de HCl apparaît, par contre, une donnée générale et la nature cristalline des espèces isolées dans ce travail autorise une étude cristallographique pour définir la stéréochimie dynamique de cette réaction.

Les principales caractéristiques RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^{-6}$) des composés isolés sont les suivantes :

Doublet du groupe $CH_3$ porté par le pont triméthylène :

**1** : 1,28; **2** *a* : 1,22; **2** *b* : 1,24; **4** *a* : 1,31; **4** *b* : 1,26; **5** *a* : 1,28, **5** *b* : 1,24 (J $\simeq$ 6,5 Hz).

Singulet du groupe $OCH_3$ : **5** *a* : 4,24; **5** *b* : 4,30.

Singulet des groupes $CH_3$ du reste aryloxy : **2** *a* : 2,08; **2** *b* : 2,10.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) F. Le Moigne, A. Dormond, J. C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54, 1973, C 13.

(2) J. C. Leblanc, C. Moise et Tep Bounthakna, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 973.

(3) M. Hillman et A. J. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 42, 1972, p. 123.

*Laboratoire de Polarographie organique,*
*associé au C. N. R. S.,*
*Faculté des Sciences,*
*6, boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dichroïsme circulaire de l'amphotéricine.*

Note (*) de MM. **Jean Lematre** et **Hassan Moulki**, présentée par M. Henri Normant.

Les courbes de dichroïsme circulaire naturel d'un heptaène antifongique : l'amphotéricine B (*fig.* 1) sont décrites dans l'eau et l'éthanol, puis en présence de stérols aptes à se complexer tels que le cholestérol. Les valeurs maximales du dichroïsme sont observées en phase aqueuse avec, dans ces mêmes conditions, une absorption minimale, ce qui correspond à la plus grande importance du facteur d'asymétrie *g* [Kuhn (1)].

L'addition de cholestérol à la phase aqueuse conduit à une diminution globale du DC, tout en conservant l'allure générale de la courbe. Par contre, l'addition d'éthanol ou d'un autre solvant hydroxylé entraîne l'apparition d'un spectre qualitativement différent, d'importance nettement moindre.

Nous constatons que les valeurs maximales du dichroïsme de l'amphotéricine sont obtenues dans les conditions les plus favorables à l'activité antifongique et à l'obtention des complexes avec les stérols membranaires.

Les polyènes antifongiques sont des substances naturelles élaborées par des microorganismes. Ces macrocycles lactoniques présentent une activité antibiotique spécifique contre les levures et champignons filamenteux, sans affecter la plupart des bactéries (2).

Il a été démontré que l'inhibition de croissance des organismes affectés était liée à la désorganisation de leurs membranes, dans la mesure où celles-ci comportent des stérols (3). L'amphotéricine B, molécule complexe, présente un système cyclique de 38 chaînons, fermé par une lactone (4). On y distingue plusieurs parties :

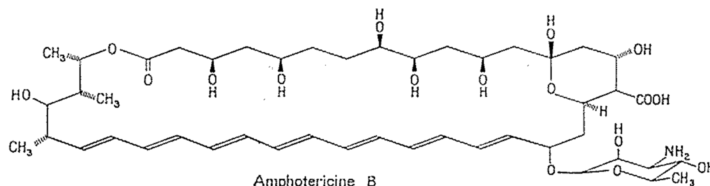



Fig. 1

— une région polaire hydrophile porteuse des fonctions oxygénées : hydroxyles et carboxyle,

— un amino-sucre, la mycosamine à proximité du carboxyle libre,

— une région apolaire hydrophobe, dotée d'un système polyénique conjugué de sept doubles liaisons, dont l'intégrité conditionne l'activité antibiotique.

Les spectres d'absorption présentent des variations considérables après addition de stérols membranaires aux solutions aqueuses de l'antibiotique. Ces variations, réversibles dans certaines conditions, nous ont conduit à penser qu'elles étaient associées à des modifications conformationnelles, c'est la raison pour laquelle nous avons procédé à l'examen de ces solutions par dichroïsme circulaire naturel (5).

L'amphotéricine en phase aqueuse présente un important dichroïsme positif jusqu'à 346 nm puis négatif vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à 425 nm. L'allure générale de la courbe entre 360 et 300 nm est celle d'un système biphasique (*fig.* 2). L'addition de cholestérol provoque une diminution sensible des valeurs du dichroïsme de l'amphotéricine. Toutefois la forme générale et la longueur d'onde des extrêmums ne sont pas modifiées (*fig.* 3).

Par contre, l'addition d'un volume égal d'éthanol entraîne un changement beaucoup plus radical (*fig.* 4). La grande vague en S disparaît et le tracé, à même concentration d'amphotéricine et à même sensibilité, se confond avec la ligne de base. Si la sensibilité

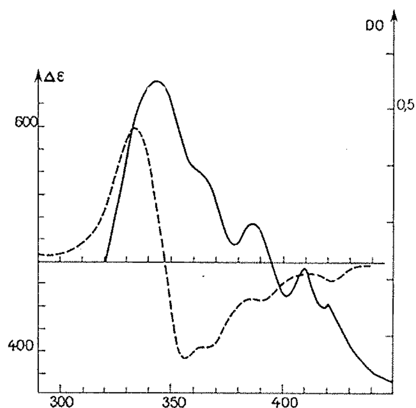



Fig. 2. — Amphotéricine en phase aqueuse : - - - - - dichroïsme; ——— absorption.

est augmentée d'un facteur de 50, un spectre apparaît, mais tout différent des précédents décrits.

La phase aqueuse d'amphotéricine, avec ou sans stérols, conduit, sous l'action de l'alcool, au même spectre de dichroïsme; phénomène parallèle à celui observé en absorption élec-

TABLEAU

| Conditions | Absorption $\lambda_{max}$ (nm) (ε) |
|---|---|
| $H_2O$ | 421 (16 500)-409 (25 000)-387 (35 000)-365 (48 000)-345 (62 500)-305 (12 000)-291 (11 000) |
| $H_2O$-cholestérol (12) | 415 (43 000)-389 (66 000)-368 (73 000)-352 (49 000) |
| $H_2O-C_2H_5OH$, V/V. | 409 (126 000)-387 (114 000)-367 (68 000)-347 (32 000)-283 (6 000)-273 (4 000)-263 (2 000) |

| Conditions | Dichroïsme circulaire et *facteur g* $\lambda_{max}$ (nm) (Δε) — $g.10^4$ |
|---|---|
| $H_2O$ | 421,5 (—100), *—66*-411 (—60), *—27*-392 (—200), *—66*-368 (—390), *—78*-353 (—415), *—76*-346 (0), *0*-333 (+ 570), + *130*-305 (+ 40), + *33*-290 (+ 25), + *23* |
| $H_2O$—cholestérol (12). | 417 (— 6), *—1,4*-388 (— 47,5), — *7,2*-368 (— 110), — *15*-353 (— 125), — *25*-345 (0), *0*-332 (+ 155), + *64* |
| $H_2O-C_2H_5OH$, V/V. | 408 (+ 16), +*1,3*-384 (+ 16,5), + *1,45*-364 (+ 10), + *1,48*-345 (+ 4,5), + *1,4*-283 (— 20), — *33*-273 (— 15), — *37*-263 (— 7,5), — *37* |

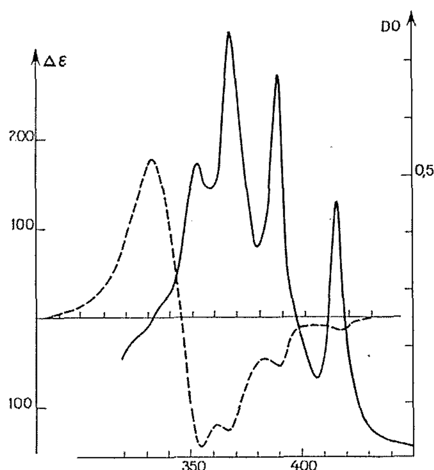



Fig. 3. — Amphotéricine en phase aqueuse avec 12 équivalents de cholestérol :
- - - - - dichroïsme; ——— absorption.

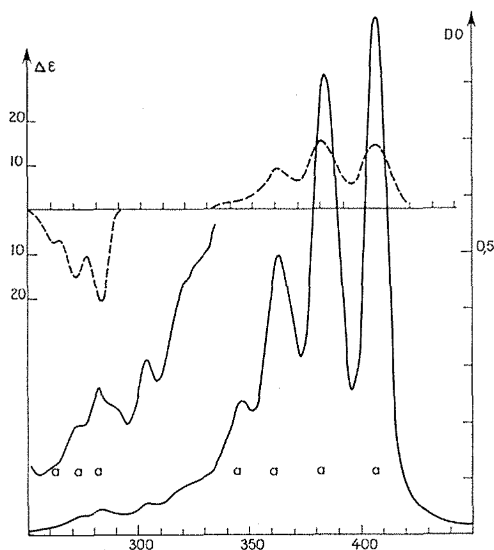



Fig. 4. — Amphotéricine en phase éthanolique/aqueuse :
- - - - - dichroïsme; ——— absorption; *a* absorptions actives en D. C.

tronique, parallèle également à la décomposition du complexe stérols-polyènes antifongiques déjà décrite ([6]).

Compte tenu des variations du dichroïsme, les spectres d'absorption électroniques sont différents en phase aqueuse, en présence de stérols membranaires et en présence d'un même volume d'éthanol.

C'est l'amphotéricine en phase aqueuse qui conduit à l'absorption la plus faible. Le maximum se situe à 345 nm, très décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport

au maximum observé en phase hydroalcoolique à 408 nm. Le spectre dans ces conditions devient alors beaucoup mieux résolu et se rapproche de celui d'un polyène conjugué classique, affecté d'une certaine gêne stérique ([8]).

L'addition de cholestérol à la phase aqueuse d'amphotéricine provoque des modifications caractéristiques progressives en fonction de la quantité ajoutée.

Le type spectral obtenu après addition d'éthanol témoigne de la dissociation du complexe ([6]).

*En conclusion*, nous avons constaté des variations importantes et rapides du dichroïsme de l'amphotéricine, suivant les milieux dans lesquels les mesures étaient opérées. L'influence des stérols membranaires se traduit par une diminution relative du dichroïsme et une augmentation de l'absorption de certains maxima.

En phase aqueuse, l'amphotéricine présente simultanément un dichroïsme naturel maximal et une absorption minimale, privilégiant les absorptions à plus courtes longueurs d'onde, ce qui correspond à la valeur la plus importante du facteur d'asymétrie $g$, défini par Kuhn. Cette asymétrie maximale ([7]) correspond à l'aptitude la plus grande à la complexation avec les stérols, c'est-à-dire aussi, aux conditions optimales d'activité antibiotique.

L'éthanol annule simultanément la majeure partie du dichroïsme et l'aptitude à complexer les stérols de l'amphotéricine B.

L'importance du dichroïsme en phase aqueuse et les variations obtenues sont à relier, d'une part aux phénomènes observés lors de l'examen des systèmes diéniques gauches, chromophores, intrinsèquement asymétriques de grande force rotationnelle ([9]); d'autre part, à la mobilité conformationnelle de systèmes flexibles ([10]).

(*) Séance du 6 janvier 1975.

([1]) W. Kuhn, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 1-12 et *Annual Rev. Phys. Chem.*, 9, 1958, p. 417-438.

([2]) J. Asselineau et J. P. Zalta, *Les Antibiotiques*, Hermann, Paris, 1973.

([3]) S. C. Kinsky, *Polyene Antibiotics, Antibiotics I mechanism of action*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1967, p. 122-141 et *J. Bacteriol.*, 82, 1961, p. 889-897.

([4]) B. de Kruijff, W. J. Gerritsen, A. Oerlemans, R. A. Demel et L. L. M. van Deenen, *Biochim Biophys. Acta*, 339, 1974, p. 30-43; A. W. Norman, R. A. Demel, B. de Kruijff et L. L. M. van Deenen, *J. Biol. Chem.*, 247, 1972, p. 1918-1929; Y. Nozawa, *Biochem. Biophys. Acta*, 367, 1974, p. 32-38.

([5]) P. Crabbé, *Applications de la dispersion rotatoire optique et du dichroïsme circulaire en chimie organique*, Gauthier-Villars, Paris, 1968.

([6]) J. O. Lampen, P. M. Arnow et R. S. Safferman, *J. Bacteriol.*, 80, 1960, p. 200-206.

([7]) E. Charney, J. M. Edwards, V. Weiss et H. Ziffer, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 973-979.

([8]) H. M. Haeck et T. Kralt, *Rec. Trav. Chim.*, *Pays-Bas*, 87, 1968, p. 709-714.

([9]) V. Weiss, H. Ziffer et E. Charney, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 3105-3120.

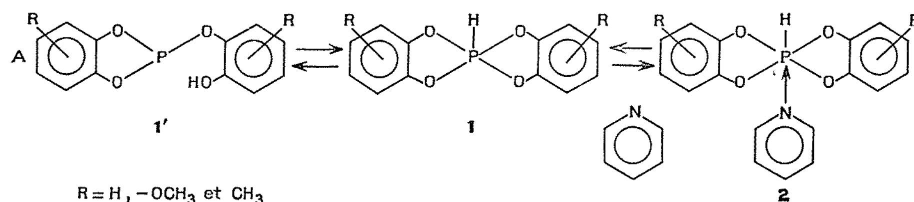
([10]) L. Velluz, M. Legrand et M. Grosjean, *Optical circular dichroïsm*, Verlag Chemie. Acad. Press, New York, Londres, 1965.

*Faculté de Pharmacie,*
*Laboratoire de Chimie biologique,*
5, *rue Albert-Lebrun,*
54001 *Nancy Cedex*
et
*Laboratoire de Dichroïsme circulaire,*
*Institut des Sciences de l'Ingénieur,*
*Parc Robert-Bentz,*
54500 *Vandœuvre.*

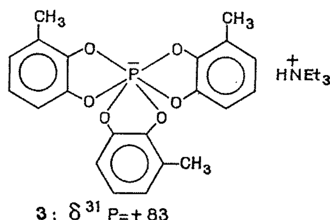
CHIMIE ORGANIQUE. — *Solvatation de spirophosphorannes à liaison* P—H *dans les amines : formation de composés du phosphore hexacoordiné.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz**, **Georges Gence**, **Max Koenig** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons fait réagir des amines de différents $pK_a$ sur le système tautomère **1** ⇆ **1'**. Une différence fondamentale a été observée entre l'action de ces amines et celle de la pyridine précédemment étudiée. Une interprétation globale est proposée.

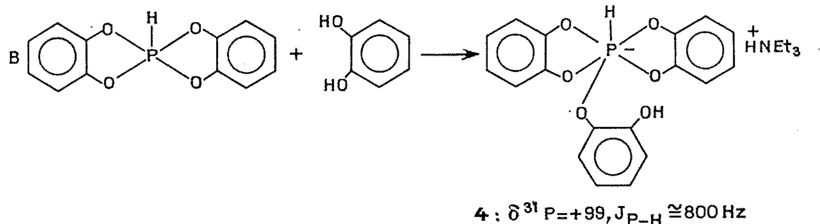
Nous avons montré dans des travaux précédents que le système tautomère **1** ⇆ **1'** réagissait de façon équilibrée avec la pyridine pour donner un nouvel équilibre où les coordinences 3, 5 et 6 du phosphore étaient représentées (équation A) [(1), (2)].



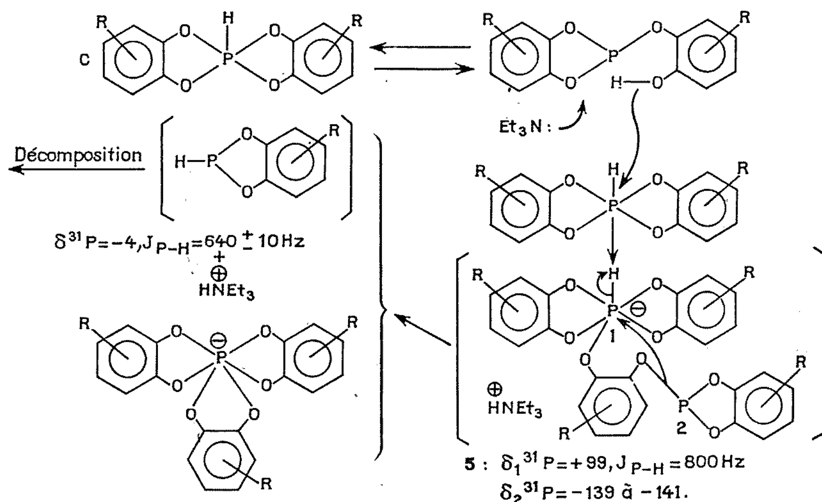

Il était intéressant de savoir si ce double équilibre avait également lieu en présence d'autres amines. Nous avons fait réagir sur les spirophosphorannes **1**, en solution dans $CH_2Cl_2$ ou le DMF, par ordre de pKa croissants : la diphénylamine ($pK_a = 0{,}77$), la triéthylènediamine ($pK_{a_1} = 4{,}18$, $pK_{a_2} = 8{,}8$), la triéthylamine ($pK_a = 11$) et la diisopropylamine ($pK_a = 11{,}98$). Dans le cas de la diphénylamine aucun changement n'a été observé dans le spectre RMN $^{31}P$ du spirophosphorane. En revanche, pour les autres amines, on observe la disparition du doublet du spirophosphoranne, et du signal de sa forme tricoordinée tautomère quand on opère en solution dans le DMF. A leur place apparaissent un doublet fortement blindé à $\delta\ ^{31}P = +97$ à $+99$, $J_{P-H} = 800 \pm 10$ Hz et un singulet situé dans les champs faibles à $\delta\ ^{31}P = -139$ à $-141$. Par la suite on observe également deux autres signaux à $\delta\ ^{31}P = +83$ et $\delta\ ^{31}P = -4$, $J_{P-H} = 640 \pm 10$ Hz. Leur intensité croît en fonction du temps tandis que celle des deux premiers diminue assez rapidement pour s'annuler pratiquement au bout de deux heures environ. Parallèlement, la solution étudiée laisse déposer un précipité abondant. Ce dernier a été isolé et caractérisé dans un cas :



Spectre RMN $^1H$ : signaux $C_6\underline{H}_5$, $\langle O \rangle$—$C\underline{H}_3$, $N-C\underline{H}_2-CH_3$ et $N-CH_2-C\underline{H}_3$. Les rapports entre les intensités de ces signaux correspondent à la structure **3**. En outre, le δ $^{31}P$ est bien celui des composés de cette famille déjà décrits ([3]). Le signal RMN $^{31}P$ du composé hexacoordiné transitoire à liaison P—H a les mêmes paramètres RMN que les composés tels que **4**, préparés par R. Burgada et coll. ([4]) (réaction B) :

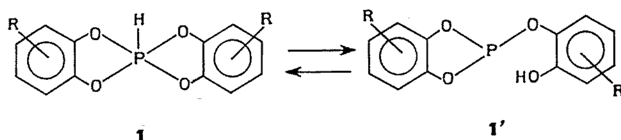



Nous pensons avoir affaire à ce type de composés qui se formerait, de façon analogue à **4**, par réaction entre les formes $P^V$ (**1**) et $P^{III}$ (**1'**) tautomères en équilibre, possible seulement en milieu fortement basique (schéma C). L'existence d'un signal à champ faible dont l'intensité est du même ordre de grandeur que celle du doublet à δ $^{31}P = +99$, donne un crédit certain à la structure **5**.




INTERPRÉTATION. — La théorie des acides mous et des bases molles de Pearson ([5]) permet une interprétation cohérente des résultats observés. Le système tautomère **1** ⇆ **1'**, présente trois centres acides qui sont, par ordre de dureté décroissante : le proton de la fonction phénol de **1'**, l'atome de phosphore de la forme $P^V$, **1**, et l'atome de phosphore de la forme $P^{III}$, **1'**. Toute base réagissant sur ce système choisira parmi ces trois centres celui qui conviendra à sa dureté : 1° la diphénylamine qui est une base molle n'attaque aucun des centres acides précédents qui sont tous durs; 2° la pyridine qui est

une base de dureté intermédiaire préfère se fixer sur l'atome de phosphore de **1** plutôt que sur le proton de **1'**, plus dur, pour donner l'équilibre A; 3° les autres amines qui sont des bases dures préfèrent attaquer le site acide le plus dur, c'est-à-dire le proton de **1'** et donner la réaction C. Remarquons à l'appui de cette interprétation, que la réaction B n'a pas lieu quand on remplace la triéthylamine par la pyridine. A sa place on observe l'équilibre A.




Les spectres RMN $^{31}P$ ont été enregistrés sur un spectrographe « Perkin-Elmer » $R_{10}$ (24,3 MHz) et « Varian » HA100 (40 MHz). Référence externe $H_3PO_4$ à 85 %.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) A. Munoz, M. Koenig, G. Gence et R. Wolf, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1353.
(2) A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1974, p. 2193..
(3) D. Hellwinkel et H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 1056 et références incluses.
(4) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenço, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 297 et références incluses. *Voir* également : M. Wieber, K. Foroughi et H. Klingl, *Chem. Ber.*, 107, 1974, p. 639.
(5) R. G. Pearson et S. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1967, p. 1827.

*Équipe de recherche du C. N. R. S.* n° 82,
*Laboratoire de Chimie-physique II,*
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Autodiffusion superficielle de l'or en présence de vapeur de bismuth.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Biberian** et **Gordon E. Rhead**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude expérimentale a été faite par la méthode de croissance des sillons de joints de grains. Entre 600 et 950°C la présence de bismuth adsorbé augmente le coefficient d'autodiffusion superficielle de l'or par un facteur allant jusqu'à $10^4$.

L'adsorption d'un élément étranger peut dans certains cas produire une très grande augmentation du coefficient d'autodiffusion superficielle d'un métal. Ceci a été observé dans le cas de l'adsorption du soufre sur l'argent [(1), (2)], du plomb sur le cuivre (3), des halogènes sur le cuivre (2), du plomb sur l'or (3) et de l'iode sur l'argent (4). Le fait

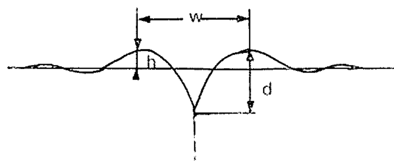



Fig. 1. — Forme du sillon du joint de grain d'après la théorie de Mullins (6).

que le coefficient d'autodiffusion superficielle de l'or augmente d'un facteur $10^4$ en présence de vapeur de plomb (3) nous a incités à étudier l'autodiffusion superficielle de l'or en présence d'un autre adsorbat métallique : le bismuth.

La technique expérimentale est décrite ailleurs (2). La détermination du coefficient d'autodiffusion superficielle, $D_s$, est fondée sur la mesure de la croissance des joints de grain d'un échantillon polycristallin. Dans l'expérience de diffusion l'échantillon est chauffé en présence de l'adsorbat en phase vapeur.

Les échantillons utilisés (environ 1 $cm^2$.0,2 mm) sont découpés dans une feuille d'or de pureté 99,999 %; La surface est polie électrolytiquement dans un bain contenant 100 ml d'acide acétique, 20 ml d'acide chlorhydrique et 3 ml d'eau distillée.

Le bismuth est placé dans un creuset en silice près de celui contenant l'échantillon d'or mais à une température inférieure. Un faible courant d'argon à la pression atmosphérique transporte la vapeur de bismuth au-dessus de l'or. La température du creuset contenant le bismuth étant inférieure à celle de l'échantillon d'or, il n'y a pas formation d'un dépôt massif : ces conditions correspondent au régime de la formation d'une monocouche (2).

Après un traitement qui dure entre 1 h et 10 h, selon la température, les échantillons sont sortis du four. L'examen au microscope interférentiel permet d'observer la forme du sillon du joint de grain, et de mesurer en particulier la largeur $w$, et le rapport $h/d$ (*fig.* 1).

La mesure de $h/d$ montre que le mécanisme prépondérant dans la formation du joint de grain est la diffusion superficielle. En effet la théorie ([5]) prévoit que $h/d$ est égal à zéro dans le cas d'un mécanisme d'évaporation condensation, vaut 0,149 pour la diffusion en volume et 0,199 pour la diffusion superficielle. Une valeur moyenne de $h/d$ sur 20 joints de grains mesurés dans le cas d'un cristal placé à 700°C nous a donné la valeur 0,20 ± 0,01.

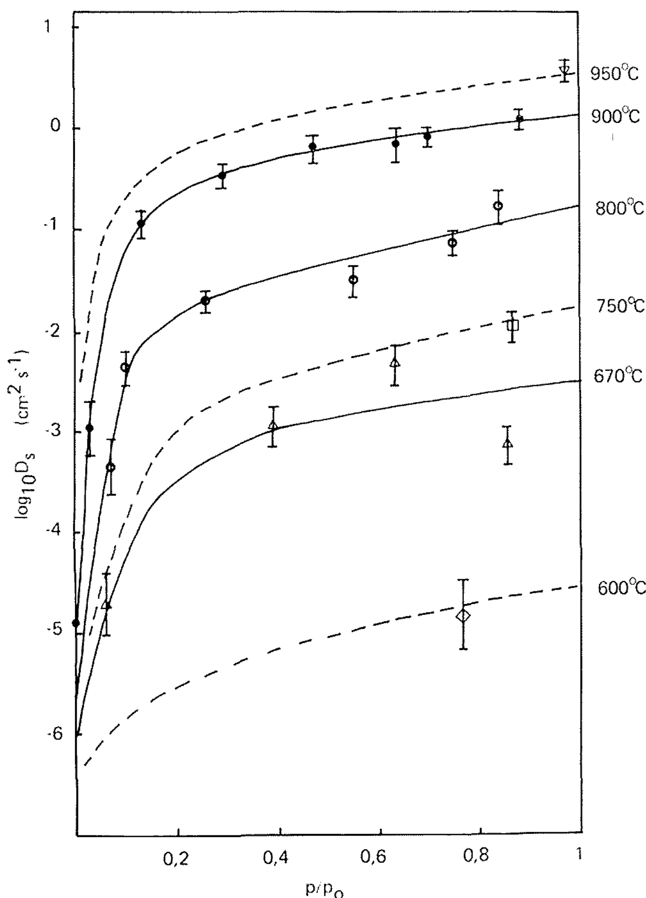



Fig. 2. — Coefficients d'autodiffusion superficielle, $D_s$, en fonction de la sous-saturation, $p/p_0$, de la vapeur de bismuth.

Le coefficient d'autodiffusion en surface est donné ([6]) par la relation

$$w = 4{,}6\,(B\,t)^{1/4},$$

$t$ étant le temps de croissance, $B = D_s\,\gamma\Omega^2\,\nu/k\,T$, $\gamma$ est l'énergie de surface, $\Omega$ le volume atomique, $\nu$ la densité de surface des atomes du métal, $k\,T$ l'énergie thermique. Nous avons pris pour $\gamma$ une valeur moyenne de $500\ \mathrm{erg.cm^{-2}}$.

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la figure 2. $p$ est la pression de vapeur de bismuth correspondant à la température du creuset de bismuth, et $p_0$ est

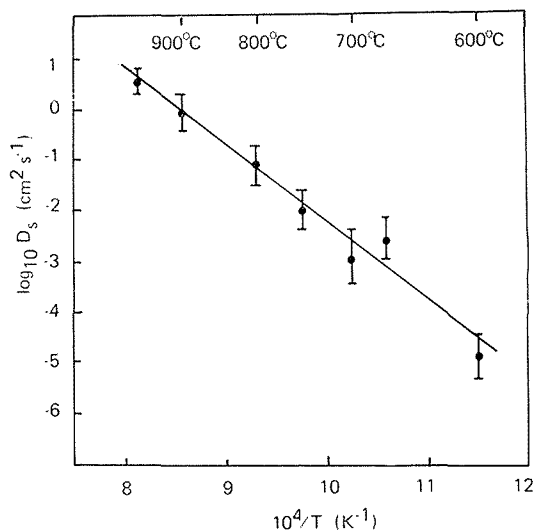



Fig. 3. — Valeurs de $\log_{10} D_s$ en fonction de 1/T aux limites $p/p_0 = 1$.

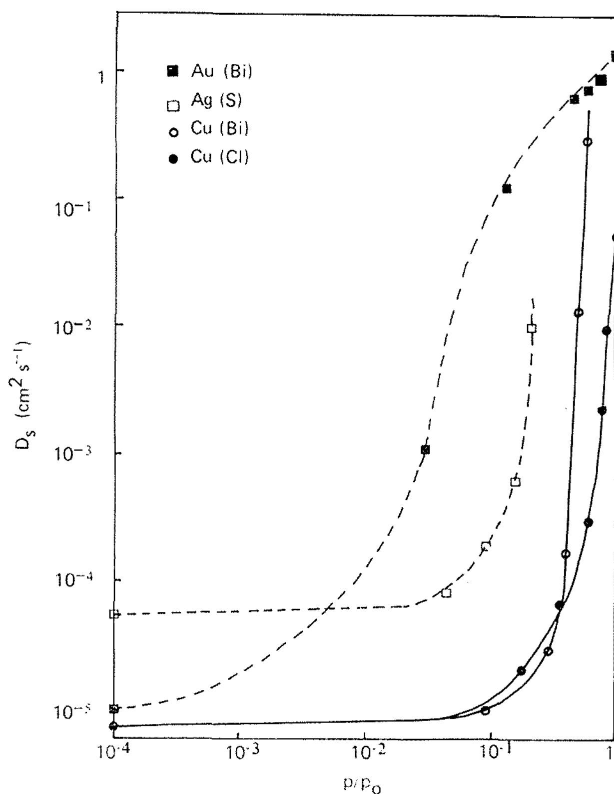



Fig. 4. — Variation de $D_s$ à 900°C en fonction de la sous-saturation de l'adsorbat pour différents systèmes.
Au (Bi) : cette étude; Ag (S) : (2); Cu (Bi) : (3); Cu (Cl) : (2).

la pression de vapeur de bismuth qui correspondrait à la température de l'échantillon d'or. $p/p_0$ est donc la sous-saturation.

On remarque que $D_s$ varie d'un facteur $10^4$ lorsque $p/p_0$ varie de 0 à 1. La figure 3 donne $\log_{10} D_s$ en fonction de 1/T pour $p/p_0$ voisin de 1. On constate que les points expérimentaux sont alignés sur une droite. Ce comportement est à comparer à celui d'autres systèmes où l'observation d'une cassure a été associée à une fusion de surface [(2), (3)]. La figure 4 compare différentes courbes de variation du coefficient de diffusion superficielle en fonction de $\log_{10}(p/p_0)$ pour différents systèmes.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour tenter d'expliquer les très grandes valeurs de $D_s$ [(7), (8)]. Nos expériences ne permettent pas de trancher entre la possibilité d'une fusion d'un composé intermétallique de surface (7) et un effet de saut à longue distance [(1), (8)].

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) J. Perdereau et G. E. Rhead, *Surf. Sci.*, 7, 1967, p. 175.
(2) F. Delamare et G. E. Rhead, *Surf. Sci.*, 28, 1971, p. 267.
(3) J. Henrion et G. E. Rhead, dans *Diffusion processes, Thomas Graham Memorial Symposium*, 1969, p. 381, Gordon and Breach, New York, 1970.
(4) F. Delamare, *Scripta Metall.*, 8, 1974, p. 991.
(5) W. M. Robertson, *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, p. 463.
(6) W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 333.
(7) G. E. Rhead, *Surf. Sci.*, 15, 1969, p. 353.
(8) H. P. Bonzel, *Surface Diffusion of Metals* dans *Structure and Properties of Metal Surfaces*, S. Shimodaira, Ed. Maruzen C° Ltd Japan 1972.

*Université de Paris VI,*
*École Nationale Supérieure de Chimie,*
*Laboratoire de Métallurgie*
*et Physico-Chimie des Surfaces,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Conductances ioniques en solution aqueuse, à* 21°C, *de quelques sels de phénothiazines* N-*substituées*. Note (*) de MM. **Benjamin Schreiber** et **Gabriel Richert**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié la conductance ionique en solution aqueuse à 21°C, de trois sels de phénothiazines N-substituées. Les conductances équivalentes de ces produits, représentées en fonctions de $C^{1/2}$, fournissent des droites s'écartant de la relation d'Onsager. On obtient la conductance équivalente limite ionique pour les trois cations étudiés, soit $31{,}5 \pm 1{,}6\ cm^2.\Omega^{-1}.équiv^{-1}$ pour le cation chlorpromazine, $29{,}5 \pm 1{,}5\ cm^2.\Omega^{-1}.équiv^{-1}$ pour le cation « RP 4684 » dont la formule est analogue à celle de la chlorpromazine mais contient un groupe $CH_2$ de plus dans la chaîne N-substituée, et $22 \pm 1{,}1\ cm^2.\Omega^{-1}.équiv^{-1}$ pour le cation propériciazine. Les trois produits se comportent comme des électrolytes forts.

Les phénothiazines N-substituées appartiennent à une classe importante de substances dont un grand nombre possède des propriétés pharmacologiques. Les propriétés électrochimiques de ces corps, notamment leur conductance électrique en solution, n'ont été que peu étudiés [1], quoique celles-ci interviennent vraisemblablement au niveau de l'interaction de ces produits avec les membranes cellulaires.

La conductance ionique, en solution aqueuse à la température de 21°C des composés suivants a été mesurée : 1. produit 4684 RP; 2. chlorpromazine et 3. propériciazine. Les trois produits étaient sous forme de chlorures, leur pureté était de 99,7 à 99,9 %. Ces produits nous ont été remis par la Société « Rhône-Poulenc » que nous tenons à remercier ici de son obligeance. Le produit RP 4684 a été fabriqué spécialement par la Société « Rhône-Poulenc » pour ces études. Il ne possède, au contraire de la chlorpromazine, pas d'activité pharmacologique et ne diffère de cette dernière que par un groupe $CH_2$ supplémentaire dans la chaîne N-substituée. Les formules des trois produits étudiés sont données dans le tableau.

TABLEAU I

(Phénothiazine : S, N–$R_2$, $R_1$ ; , $Cl^-$)

| Produit | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|
| I) RP 4684 | Cl | $-(CH_2)_4-N^+H(CH_3)_2$ |
| II) Chlorpromazine | Cl | $-(CH_2)_3-N^+H(CH_3)_2$ |
| III) Propériciazine | CN | $-(CH_2)_3-N^+H$ (pipéridine)–OH |

La conductance de l'eau utilisée était de 1 à $2.10^{-7}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 21°C. Pour les solutions très étendues ($< 10^{-4}$ M) nous avons utilisé une cellule avec électrodes en platine poli pour diminuer les erreurs dues à l'adsorption du produit. Les mesures ont été effectuées

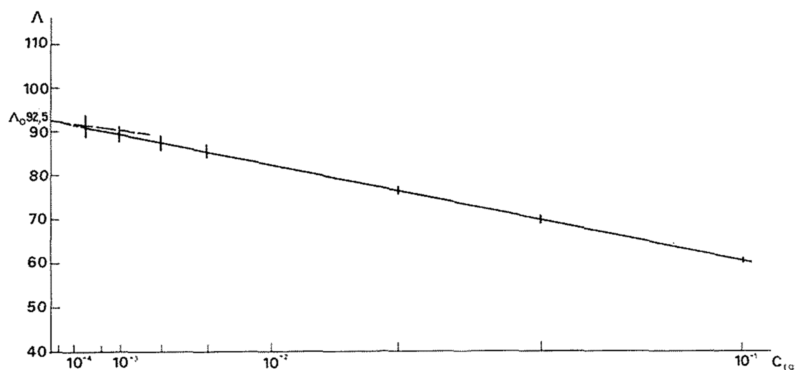



Fig. 1. — Conductance équivalente Λ en fonction de $C^{1/2}$ pour le chlorure de chlorpromazine. (La droite en larges traits interrompus représente la relation d'Onsager.)

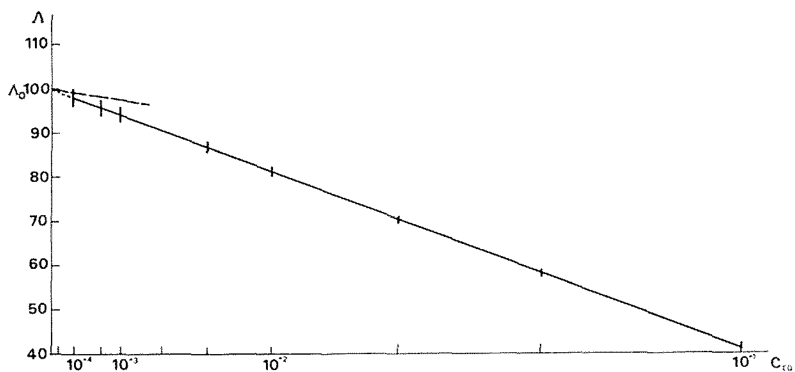



*Fig.* 2. — Conductance équivalente Λ *en fonction* de $C^{1/2}$ pour le chlorure du RP 4684. (La droite en larges traits interrompus représente la relation d'Onsager.)

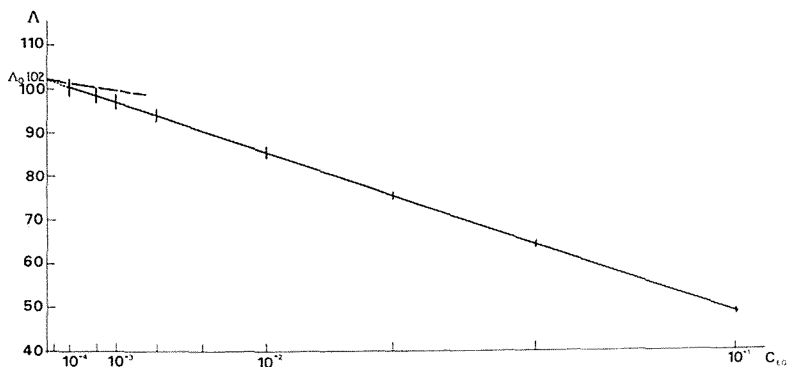



Fig. 3. — Conductance équivalente Λ en fonction de $C^{1/2}$ pour le chlorure de propériciazine. (La droite en larges traits interrompus représente la relation d'Onsager.)

en courant alternatif à 1 et à 5 kc, à la température de 21 ± 0,1°C, à l'obscurité et à l'abri de l'air (sous azote), les produits étant oxydables et photosensibles.

On a obtenu ainsi les figures 1, 2 et 3 représentant la conductance équivalente $\Lambda$ en fonction de $\sqrt{C}$ pour les trois produits respectifs. Les droites obtenues, extrapolées à $C = 0$ donnent la conductance équivalente limite $\Lambda_0$ de chaque électrolyte à 21°C. En déduisant de cette valeur la conductance équivalente limite de l'ion $Cl^-$ à 21°C, soit 70,5 $cm^2.\Omega^{-1}$.équiv$^{-1}$ [(2), (3)] on obtient la conductance équivalente limite des trois cations respectifs à 21°C, avec une marge de tolérance de ± 5 % due aux imprécisions des mesures aux très basses concentrations. On obtient ainsi par ordre de conductivités décroissantes :

pour le cation chlorpromazine :

$$(102-70{,}5) = \Lambda_0^+ = 31{,}5 \pm 1{,}6\ \text{cm}^2.\Omega^{-1}.\text{équiv}^{-1};$$

pour le cation RP 4684

$$(100-70{,}5) = \Lambda_0^+ = 29{,}5 \pm 1{,}5\ \text{cm}^2.\Omega^{-1}.\text{équiv}^{-1}$$

et pour le cation propériciazine

$$(92{,}5-70{,}5) = \Lambda_0^+ = 22{,}0 \pm 1{,}1\ \text{cm}^2.\Omega^{-1}.\text{équiv}^{-1}.$$

Les trois produits fournissent des droites $\Lambda = F(\sqrt{C})$ dont chacune dévie de la droite respective calculée à partir de la relation d'Onsager $\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\,\Lambda_0)\sqrt{C}$ (en longs traits interrompus sur les figures), et se trouve au-dessous de celle-ci. Ces produits se comportent comme des électrolytes forts à nette tendance d'association ionique.

Enfin, la formation éventuelle d'agrégats micellaires n'a pas été observée au moyen de ces mesures dans le domaine des concentrations exploré.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) W. Scholtan, *Kolloid Z.*, 142, 1955, p. 84.
(2) B. B. Owen et F. H. Sweeton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2811.
(3) G. C. Benson et A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 470 et 473.

*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
*1, place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue*
et
*Institut National de Recherche,*
*Chimique appliquée,*
91710 *Vert-le-Petit.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Courbes voltampérométriques obtenues à l'électrode de carbone dans les solutions cryolithiques d'alumine.* Note (*) de MM. **Alain Kerouanton** et **Vincent Plichon**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les courbes voltampérométriques tracées dans les bains cryolithiques pauvres en alumine permettent de distinguer plusieurs processus d'activation-passivation à l'anode de carbone. La mesure de l'usure de celle-ci montre que CO et $CO_2$ sont produits simultanément à l'électrode.

Lorsque la teneur en alumine ajoutée dépasse 1,5 % en poids, l'allure des courbes voltampérométriques tracées à une électrode de carbone dans la cryolithe fondue est bien connue. Nous étudions ici essentiellement le cas des bains de cryolithe naturelle ne contenant qu'une petite quantité d'alumine résiduelle (environ 0,3 % en poids).

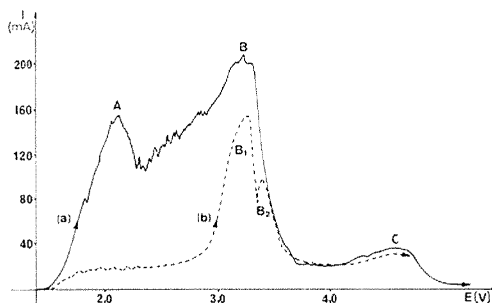



Fig. 1. — Courbes voltampérométriques à l'électrode de graphite dans la cryolithe naturelle (potentiel rapportés à l'électrode $Al^{III+}/Al^{0}$).

1. Dispositif expérimental. — Le bain est contenu dans un creuset de carbone vitreux maintenu à 1 030°C sous atmosphère inerte d'argon. Les courbes sont tracées à 1 V/mn à l'aide d'une régulation potentiostatique. Les électrodes indicatrice et auxiliaire sont fixes et constituées respectivement par un cylindre de graphite ou de carbone vitreux ($d$ = 3 mm) et par une tige d'inconel. Un fil de nickel constitue l'électrode de comparaison, ce qui évite l'emploi d'un compartiment séparé de nitrure de bore fritté susceptible de polluer le bain en $B_2O_3$. Par suite de la formation probable d'un film de NiO peu soluble, ce fil prend un potentiel d'équilibre assez reproductible, décalé d'environ +1,1 V par rapport à celui de l'électrode d'aluminium. C'est à cette dernière, souvent utilisée dans la cryolithe fondue, que sont rapportés tous les potentiels indiqués ci-après.

2. Cas du graphite. — Dans la partie anodique des courbes on distingue successivement : vers +2,1 V, le pic A (*fig.* 1 *a*), assimilable à une vague (*fig.* 1 *b*) lorsque la teneur en alumine résiduelle est faible; vers +3,4 V, les pics $B_1$ et $B_2$ souvent confondus en un pic unique B et vers +4,5 V, le pic C. Chacun de ces pics traduit l'existence d'un processus d'activation-passivation résultant du couplage, dans un certain domaine de potentiel, de deux réactions simultanées.

En dépit d'oscillations de courant résultant d'un dégagement gazeux à l'électrode, les tracés sont caractérisés par des courants stationnaires. Il n'y a donc pas d'effet d'anode (si l'on considère que la présence d'une discontinuité de courant conditionne l'emploi

de cette expression). Par ailleurs, les courbes obtenues aux balayages aller et retour sont pratiquement superposables. Ces deux points et la netteté avec laquelle les différents processus d'activation-passivation sont mis en évidence distinguent ces courbes de celles habituellement rencontrées aux teneurs en alumine plus élevées.

2.1 *Processus* A. — Les électrolyses effectuées à des potentiels supérieurs à + 1,5 V montrent que l'électrode de carbone se consomme électrochimiquement au cours du processus A. La réaction d'oxydation se développe en présence d'espèces $O^{II-}$ comme le montre l'augmentation de la hauteur du pic de courant avec la teneur en alumine du bain. La participation des espèces $F^{I-}$ est très improbable car $CF_4$ a un potentiel de formation thermodynamique très supérieur à celui de CO et $CO_2$ [calculé d'après Glassner ([4])]. L'absence de $CF_4$ caractérise d'ailleurs les gaz anodiques dégagés au cours d'électrolyses effectuées en laboratoire, à basse densité de courant ou à faible potentiel anodique ([5]). L'hypothèse d'une formation à l'électrode de fluorocarbures solides $C_x F_y$, non décomposés à ces potentiels, ne peut être retenue car le mélange gazeux provenant de la décomposition thermique de l'ensemble des composés superficiels, solides ou gazeux, fixés à l'anode, ne contient que des produits carbo-oxygénés ([2]).

Pour préciser la nature des composés désorbés à l'anode au cours du processus A ($CO_2$ et/ou CO), nous avons déterminé l'usure de l'électrode de graphite. Nous exprimons celle-ci en milligrammes de carbone consommé par ampère-heure ayant circulé. Les valeurs expérimentales d'usure sont affectées d'un écart-type traduisant l'incertitude sur la mesure de la perte de poids de l'électrode utilisée.

TABLEAU I

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| E d'électrolyse (V)........... | +2,5 | +2,1 | +2,1 | +2,0 |
| Usure (mg/Ah).............. | 170 ± 11 | 161 ± 7 | 179 ± 4 | 159 ± 7 |
| % de CO correspondant (*)... | 68 ± 9 | 61 ± 6 | 75 ± 3 | 59 ± 6 |

(*) Calculé par la relation % CO en volume = 200 − 22 400/usure.

Les valeurs rassemblées dans le tableau I s'apparentent à celles obtenues pour des teneurs en alumine supérieures (2 % en poids). Dans ce cas, malgré la dispersion des résultats, une évolution est décelable en fonction du potentiel :

TABLEAU II

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E d'électrolyse (V)........... | +2,80 | +2,45 | +2,30 | +2,15 | +2,05 | +2,05 | +2,00 | +1,95 | + 1,90 |
| Usure (mg/Ah)... | 125±5 | 129±8 | 122±5 | 138±6 | 128±12 | 163±12 | 154±12 | 164±6 | 210±22 |
| % de CO correspondant (*).... | 21±7 | 26±12 | 16±8 | 38±8 | 25±17 | 63±10 | 55±12 | 63±5 | 93±11 |

(*) Calculé par la relation % CO en volume = 200 − 22 400/usure.

L'ensemble de ces résultats représente un moyen terme entre l'usure résultant de la formation électrochimique de CO seul (224 mg/Ah) ou de $CO_2$ seul (112 mg/Ah). Il paraît difficile d'attribuer l'écart entre les usures mesurées et les usures théoriques à un manque de précision expérimentale. Les déterminations sont effectuées en tenant compte de la perte de poids d'une électrode témoin plongeant dans le bain mais non soumise à l'électrolyse. Une réaction parasite : l'oxydation anodique de l'aluminium dissous dans le bain ([1]) pourrait, en théorie, introduire une erreur systématique et conduire à l'obtention de résultats sous-estimés. Son intervention est exclue pour le tableau II (cathode mise

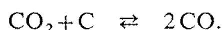
en compartiment séparé) et fort douteuse pour le tableau I (les quelques décigrammes de métal produits à la cathode ne peuvent passer en solution de façon appréciable).

Nous interprétons les mesures effectuées par la formation simultanée à l'anode d'un mélange de CO et $CO_2$. Deux mécanismes peuvent être à l'origine de son existence. On peut envisager, d'une part, la formation électrochimique de CO et $CO_2$ à des potentiels suffisamment voisins pour que les courants d'oxydation correspondants ne puissent être distingués. D'autre part, il peut y avoir développement de la réaction électrochimique :



$$C + 2\,O^{II-} \rightarrow CO_2 + 4\,e$$

suivie de l'équilibre de Boudouard :



$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO.$$

A 1 030°C, ce dernier est entièrement déplacé vers la droite. Dans ce cas, la présence de

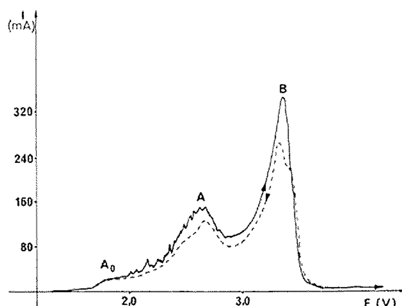



Fig. 2. — Courbes voltampérométriques à l'électrode de carbone vitreux dans la cryolithe naturelle (potentiels rapportés à l'électrode $Al^{III+}/Al^{0}$).

$CO_2$ résulterait de la brièveté du temps de contact entre les bulles gazeuses et l'électrode, brièveté empêchant l'état d'équilibre d'être atteint.

Il est à noter que les deux mécanismes permettent de rendre compte de l'augmentation de l'usure en sens inverse du potentiel anodique [laquelle confirme les travaux effectués à densité de courant croissante ([3])]. D'après le premier, la formation électrochimique de CO se trouve favorisée aux faibles potentiels. D'après le second, le potentiel imposé influe sur le débit gazeux et donc sur le temps de contact entre l'électrode et les bulles gazeuses, ce qui agit sur l'établissement de l'équilibre de Boudouard.

2.2. *Processus* B *et* C. — L'addition d'alumine au bain n'influe pas sur la hauteur du pic C mais augmente faiblement celle du pic B. Aux potentiels d'apparition du pic B, le mélange gazeux désorbé à l'anode contient du $CF_4$ comme il a été montré récemment ([5]). Le processus B correspond donc vraisemblablement à l'oxydation électrochimique du carbone en présence d'espèces $F^{I-}$.

3. Cas du carbone vitreux. — Les phénomènes anodiques à cette électrode se distinguent de ceux observés sur graphite par l'absence du pic C et l'existence d'une petite vague $A_0$ vers + 1,5 V (*fig.* 2). On retrouve les pics A et B dont les sommets se trouvent respectivement vers + 2,6 et + 3,3 V. Le pic B est en fait composé de deux pics comme le montre la diminution de la vitesse de balayage en potentiel qui améliore la résolution.

Les électrolyses effectuées à potentiel contrôlé avec une anode de carbone vitreux et une électrode auxiliaire en compartiment séparé pour des bains contenant 2 % en poids d'alumine conduisent à des usures d'électrodes inférieures à l'usure théorique minimale et qui, de plus, décroissent avec le potentiel :

TABLEAU III

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E d'électrolyse (V)........ | +2,80 | +2,50 | +2,30 | +2,20 | +2,10 | +2,00 | +1,85 |
| Usure apparente (mg/Ah).. | 115±1 | 112±1 | 111±1 | 111±1 | 112±1 | 108±1 | 98±1 |
| Usure corrigée (mg/Ah).... | 118 | 117 | 118 | 120 | 124 | 125 | 142 |

Il est donc vraisemblable que la vague $A_0$ corresponde à l'oxydation d'une impureté électroactive (de nature encore inconnue). Si l'on calcule pour chaque électrolyse le rapport (I vague $A_0$/I totale) afin d'estimer la quantité d'électricité réellement utilisée pour oxyder le carbone, on obtient des valeurs d'usure corrigée, fonctions du potentiel, qui montrent que CO et $CO_2$ sont produits primairement comme dans le cas du graphite (tableau III).

Au moment de la rédaction de cet article, nous avons pris connaissance des essais effectués par Thonstad et Nordmo ([5]) qui vont dans le même sens que les nôtres.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

([1]) J. BADOZ-LAMBLING, J. P SAGET, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 324.

([2]) K. MIYAZAKI, *Denki Kagaku*, 39, 1971, p. 98.

([3]) B. A. HOLLINGSHEAD et U. V. BRAUNWARTH, *Ext. Met. Alum.*, 2, 1931, p. 31.

([4]) A. GLASSNER, *The Thermochemical Properties of the Oxides Fluorides and Chlorides to* 2.500 K (*ANL.* 5750, *Argonne National Laboratory*, 1970).

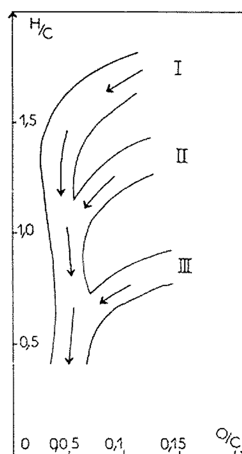
([5]) J. THONSTAD, F. NORDMO et J. K. RODSETH, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 761.

A. K. :
« *Aluminium-Péchiney* »;
V. P. :
*Laboratoire*
*de Chimie analytique générale,*
*associé au C. N. R. S.,*
*E. S. P. C. I.,*
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Nouveaux critères d'évolution de quelques carbonisats naturels déterminés par microscopie électronique en fond noir.* Note (*) de M^me **Agnès Oberlin**, MM. **Jean-Luc Boulmier** et **Bernard Durand**, présentée par M. Jean Wyart.

La microscopie électronique en contraste de diffraction, ou fond noir, montre que les kérogènes (carbonisats naturels) contiennent tous des empilements de couches aromatiques de taille inférieure à 10 Å. Pour un même échantillon, d'un empilement à l'autre, la distance inter-feuillets varie considérablement. La dispersion de ces distances diminue lorsque la carbonisation progresse tandis que les empilements tendent à s'orienter parallèlement entre eux, dans des régions de taille croissante.

Une série de kérogènes (partie organique insoluble extraite des sédiments anciens) montre une évolution de ses propriétés avec le degré de catagénèse des échantillons de la série, qui se traduit en particulier par un enrichissement en carbone. Sur un diagramme de van Krevelen, les kérogènes se placent sur différents chemins d'évolution (1), compa-




rables à ceux déterminés pour les charbons (*fig.*). Un précédent travail [(2), (3)] — dont nous allons rappeler brièvement les résultats — a porté sur des échantillons appartenant à la série II proche des exinites. En général, dans un kérogène, la réflexion 00.2 du carbone se manifeste tout au plus par la présence d'un halo diffus sur les diagrammes de diffraction des électrons ou des rayons X, aussi avons-nous utilisé la microscopie électronique en contraste de diffraction (4) pour déterminer la structure des échantillons. Ceci nous a permis de montrer l'existence de domaines diffractants dans l'objet, qui s'illuminent quand le diaphragme objectif est centré au voisinage des positions des faisceaux 00.2, 10 et 11 des carbones turbostratiques. Les images en fond noir 00.2 et la résolution directe des plans réticulaires montrent que les domaines diffractants sont le plus souvent formés de deux plans aromatiques. Les images en fond noir (réflexion 10) permettent d'affirmer que le plan aromatique est isométrique et de diamètre moyen 8 Å, dans la limite de précision imposée par le pouvoir de résolution de l'appareil.

Notre premier critère d'évolution consiste, grâce aux images en fond noir 00.2, à décrire l'arrangement des domaines diffractants entre eux. Pour l'échantillon le moins évolué, les empilements de couches aromatiques sont orientés au hasard. Avec l'évolution on observe dans une particule l'établissement d'une orientation préférentielle locale des axes $\vec{c}$ des feuillets formant l'empilement. La région orientée présente l'aspect d'un nuage de domaines lumineux qui apparaît pour un emplacement donné du diaphragme objectif sur l'anneau Debye-Scherrer et dont le diamètre croît progressivement avec l'évolution. Cette orientation locale apparaît pour un rapport $H/C < 0{,}8$ de sorte que nous n'avons pas de moyen de comparaison des échantillons moins évolués.

Afin de tenter de résoudre ce problème, nous avons entrepris de déterminer si l'empilement élémentaire de feuillets aromatiques subit une évolution au cours de la catagénèse. Nous allons montrer, dans le présent travail, qu'il existe une variation de l'écartement entre feuillets aromatiques. Cette variation ne pourrait pas être suivie par les techniques classiques de diffraction des électrons ou des rayons X même si la réflexion 00.2 était aisément mesurable, car elles ne fournissent que des valeurs d'écartement moyen. Par contre, nous avons pu suivre cette variation au microscope électronique en déplaçant le diagramme de diffraction électronique par rapport au diaphragme objectif dans le plan focal image de la lentille objectif, jusqu'à obtenir dans l'image optique des domaines qui s'illuminent à leur maximum d'intensité. La mesure de la distance entre le faisceau direct et le centre du diaphragme nous permet de calculer la valeur de la distance inter-feuillets correspondante. Pour augmenter la précision de cette méthode, il est nécessaire de choisir un diaphragme aussi petit que possible, en prenant soin toutefois que ses effets de diffraction ne perturbent pas l'image en fond noir. Pour repérer la position du faisceau diffracté qui fournit les domaines les plus lumineux dans l'image, nous photographions le diaphragme et la trace du faisceau direct. Cette méthode permet d'une part la mesure d'une distance réticulaire lorsque le faisceau diffracté n'est pas visible, d'autre part de travailler sur des cristaux uniques très petits. Nous avons testé la technique sur du graphite ($d_{00.2} = 3{,}354$ Å) en recherchant les conditions expérimentales les plus favorables ([5]). Les résultats de nos mesures s'étalent dans ce cas de 3,3 à 3,5 Å. C'est cette marge d'erreur que nous adopterons.

TABLEAU

| | $d_1$ (Å) | $d_2$ (Å) | $d_3$ (Å) |
|---|---|---|---|
| $E^{1,3}_{0,08}$ | 3,1-3,8 | 4,0-5,0 | 6,0->8 |
| $E^{0,63}_{0,04}$ | 3,1-3,4 | 3,6-4,3 | 4,4-6,1 |
| $E^{0,46}_{0,035}$ | 3,2-3,4 | 3,4-3,8 | 4,4-5,6 |
| $V^{0,90}_{0,18}$ | 3,1-3,4 | 4,0-5,2 | 5,0-7,5 |
| $V^{0,73}_{0,09}$ | 3,1-3,5 | 3,8-4,7 | 5,0-6,6 |
| $V^{0,57}_{0,06}$ | 3,1-3,4 | 3,6-4,0 | 4,2-5,1 |

Nous avons d'abord appliqué ce nouveau critère à la série II de kérogènes (échantillons E du tableau), pour laquelle nous avons analysé de façon détaillée l'espace réciproque au voisinage de la réflexion 00.2. Nous avons observé que, lorsqu'on se déplace vers les grands angles, des domaines s'illuminent tour à tour à leur maximum d'intensité et ce, jusqu'à une position limite pour laquelle aucun domaine n'est plus en contraste. Ceci signifie que la distance inter-feuillets varie d'un empilement à l'autre. Nous avons cherché à décrire cette dispersion de distances d'une manière plus quantitative, bien que

nous n'ayions pas pu en établir l'histogramme. Pour cela nous avons repéré les positions du centre du diaphragme objectif correspondant à l'illumination maximale de trois catégories de domaines visibles en fond noir : la première ($|\vec{s}|_{min}$) donne la distance inter-feuillets la plus grande $d_3$ (premiers domaines visibles), la suivante fournit la ou les valeurs correspondant au nombre maximal de domaines illuminés en même temps ($d_2$), la dernière ($|\vec{s}|_{max}$) donne la distance minimale $d_1$ entre les feuillets (derniers domaines visibles). Les résultats obtenus sont rassemblés dans les trois premières lignes du tableau. Chaque échantillon y est repéré par la valeur du rapport H/C (en exposant) et O/C (en indice). Les couples de valeurs numériques indiqués correspondent à la fourchette des mesures effectuées sur de nombreuses plages de chaque échantillon. Considérons d'abord les valeurs de $d_1$. Notre méthode de mesure fait apparaître des valeurs de 3,1 Å. Or dans un empilement turbostratique, deux couches carbonées ne peuvent pas être plus proches que 3,44 Å. Ce désaccord apparent est dû à l'allongement du nœud réciproque. En effet, lorsqu'il y a erreur d'interférence, celui-ci intercepte la sphère d'Ewald d'autant plus loin de l'origine que l'erreur est plus grande. Ainsi, après correction, nous voyons que $d_1$ est constant à l'erreur expérimentale près et voisin de 3,4 Å. Il n'en va pas de même pour $d_2$ dans le cas de l'échantillon $E^{1,3}_{0,08}$ par exemple. Pour une même plage examinée en fond noir, on trouve de nombreux domaines illuminés pour n'importe laquelle des positions du diaphragme comprise dans la fourchette 4-5 Å. Ceci signifie que la distance inter-feuillets la plus fréquente ne peut pas être déterminée de façon précise. Enfin, la fourchette indiquée pour $d_3$ tient compte du fait que le dernier domaine visible a une distance inter-feuillets maximale variable d'une plage à l'autre.

Nous avons également étudié les kérogènes de la série III (échantillons V) plus riches en oxygène et proches des vitrinites. On y retrouve comme précédemment l'orientation préférentielle locale des axes $\vec{c}$ (nuages de domaines lumineux en fond noir) et les résultats des mesures de distances inter-feuillets sont rassemblés dans les dernières lignes du tableau. De la comparaison des valeurs obtenues pour les deux séries, on peut tirer les conclusions suivantes :

*a.* il existe une dispersion des distances inter-feuillets dans tous les kérogènes;

*b.* la distance inter-feuillets minimale $d_1$ est la même dans tous les kérogènes et elle est proche de celle des carbones turbostratiques;

*c.* la distance inter-feuillets maximale $d_3$ est d'autant plus petite que le point représentatif du kérogène dans un diagramme de van Krevelen est proche du pôle carbone (origine de la figure);

*d.* le maximum de l'histogramme des distances inter-feuillets (lié à $d_2$) est de mieux en mieux défini et déplacé vers les faibles valeurs lorsqu'on se rapproche du pôle carbone.

Ceci se traduit schématiquement par un histogramme qui s'affine au cours de la catagénèse par contraction de la dispersion des distances inter-feuillets accompagnée d'une diminution de $d_{00.2}$. Nous pensons que dans les kérogènes faiblement évolués (valeurs fortes de H/C et de O/C) la dispersion des distances inter-feuillets est due à l'existence d'une forte proportion de groupements greffés ([1]) tels que des chaînes aliphatiques par exemple : ceux-ci augmentent l'encombrement des feuillets dans des proportions variables. La disparition progressive de ces groupements permet un rapprochement progressif des feuillets dont la distance tend vers celle des carbones turbostratiques.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) B. DURAND et J. ESPITALIÉ, *Comptes rendus*, 276, série D, 1973, p. 2253.
(2) A. OBERLIN, J. L. BOULMIER et B. DURAND, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1974, p. 647.
(3) A. OBERLIN, J. L. BOULMIER et B. DURAND, *Adv. Organ. Geochem.*, 1973, p. 15, Technip, Paris.
(4) A. OBERLIN et G. TERRIERE, *J. Microsc.*, 14, 1972, p. 1.
(5) A. OBERLIN, G. TERRIERE et J. L. BOULMIER, *Bull. Philips*, 1975, (sous presse).

A. O. et J-L. B. :
*Équipe de Recherche du C. N. R. S. n°* 131,
*Laboratoire Marcel Mathieu,*
*Faculté des Sciences,*
45045 *Orléans-la-Source*;
B. D. :
*Institut français du Pétrole,*
B. P. n° 13,
92502 *Rueil-Malmaison.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Effet comparé de la transformation allotropique sur l'évolution, après recuit, d'un cobalt pur et d'un alliage* Co-Fe 5 % *préalablement déformés.* Note (*) de MM. **Guy Bouquet** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le spectre amortissement interne-température de recuit d'un alliage Co-Fe (à 5 % de fer en en poids), préalablement déformé, a été étudié comparativement à celui du cobalt pur (1), soumis aux mêmes traitements mécaniques et thermiques. Les domaines de variation de l'amortissement interne ont été expliqués sur la base de changements structuraux étudiés par microscopie électronique en transmission et par diffraction X.

Nous avons comparé le comportement d'un alliage Co-Fe (à 5 % de fer en poids) et d'un cobalt pur, préalablement laminés de 40 % puis recuits. L'évolution des phénomènes était suivie par des mesures d'amortissement interne à basse fréquence (0,5 Hz). Les spectres amortissement interne-température de recuit $Q^{-1} = f(T_R)$ sont représentés sur la figure 1.

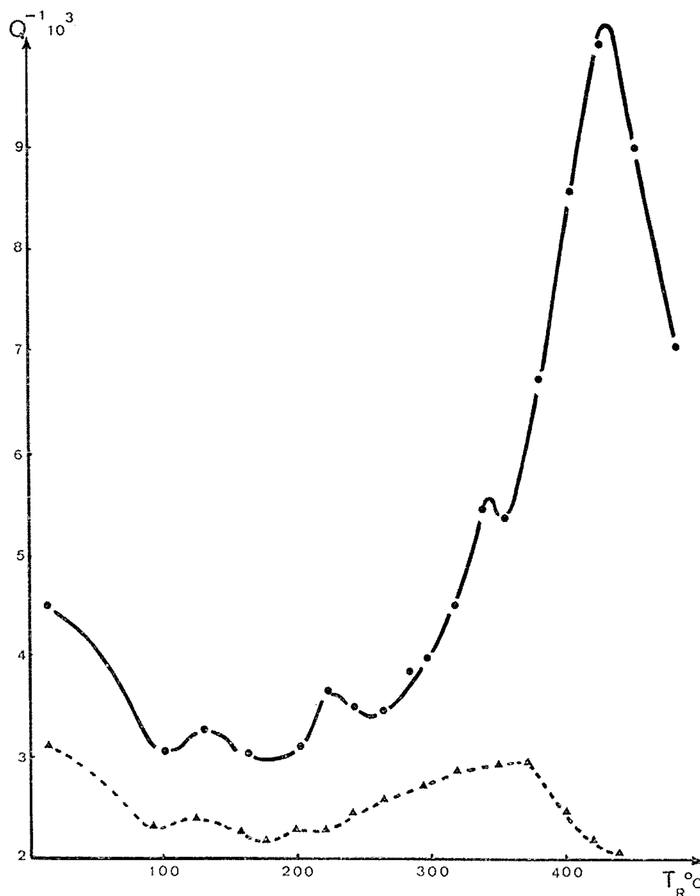



Fig. 1. — Spectres amortissement interne-température de recuit.
—●— Cobalt pur. - -▲- - Alliage Co-Fe 5 %.

Exceptées les valeurs absolues de l'amortissement interne plus élevées dans le cas du métal pur, et caractéristiques de cet état, l'allure générale des deux spectres est identique. La chute initiale d'amortissement interne peut être reliée dans l'un et l'autre cas à une restauration du métal conduisant à une diminution de la densité des dislocations et à des

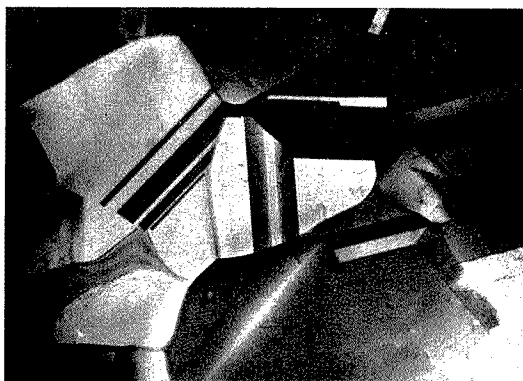


Fig. 2. — Alliage Co-Fe laminé puis recuit à 800°C sous hydrogène, état préalable au laminage de 40 %. On remarque la structure nettement c. f. c. caractérisée par la présence de macles de croissance (micrographie électronique G × 15 000).



Fig. 3. — Aspect structural de l'alliage Co-Fe après les traitements thermiques d'amortissement interne. On remarque le faible développement des défauts d'empilement qui constituent la phase hexagonale de transformation. (G × 40 000).

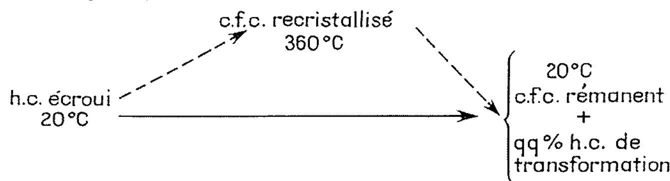
interactions avec des défauts ponctuels ([2]). La remontée d'amortissement interne observée à partir de 240°C dans le cas du cobalt pur a été reliée à l'apparition et au développement de la recristallisation. Dans le cas de l'alliage, aucun nouveau grain n'est décelé entre 200 et 360°C, tant en microscopie électronique que par diffraction des rayons X. Cette augmentation d'amortissement interne de l'alliage ne peut donc s'expliquer que par un phénomène de restauration. Les dislocations plus libres de se déplacer contribuent de façon plus importante à l'amortissement interne.

Pour le cobalt pur, la chute d'amortissement interne, intervenant au delà de 440°C, avait été attribuée à l'intervention de la transformation allotropique et plus précisément

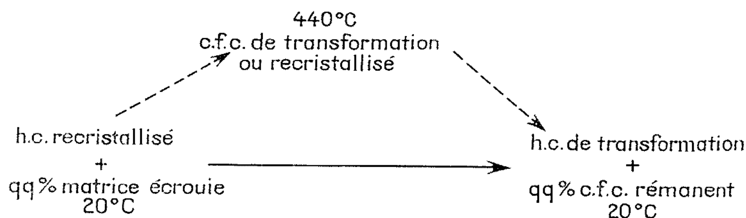
à l'effet de la phase c. f. c. rémanente à température ambiante [(1), (2)]. Pour l'alliage à 5 % de fer la transformation allotropique au chauffage se situe vers 270°C (3), température que nous avons retrouvée par étude dilatométrique. Donc à l'inverse du cobalt pur on ne constate pas d'anomalie d'amortissement interne à la température de transformation allotropique. Cependant, la chute d'amortissement interne qui apparaît vers 360°C dans le cas de l'alliage est en relation avec l'apparition et le développement de la recristallisation décelée par rayons X et par microscopie électronique.

Une similitude importante apparaît dans l'allure générale des spectres $Q^{-1} = f(T_R)$ de l'alliage et du cobalt pur. Or les domaines de variation de l'amortissement interne de l'alliage accompagnent des changements structuraux différents de ceux qui interviennent dans le cas du cobalt pur.

Une grande contradiction semble apparaître au niveau de la recristallisation. Dans le cas du cobalt, conformément à d'autres métaux purs, la recristallisation entraîne une augmentation d'amortissement interne de 270°C jusque vers 440°C. Inversement ici la recristallisation de l'alliage se traduit par une chute d'amortissement interne au-delà de 360°C. Cette contradiction n'est en fait qu'apparente lorsque l'on remarque que dans nos conditions expérimentales, la recristallisation et la transformation de l'alliage sont indissociables. En effet, la recristallisation de l'alliage s'effectue à 360°C, donc en phase c. f. c., au sein d'une matrice hexagonale écrouie. Cette matrice provient de la transformation, induite par déformation (4), de la phase c. f. c. préexistant au laminage de 40 % (*fig.* 2). La phase c. f. c. engendrée par la recristallisation, au-dessus de 360°C, est en majeure partie conservée à température ambiante (*fig.* 3). La variation d'amortissement interne de l'alliage au-delà de 360°C traduit donc le changement structural suivant (représenté par la flèche pleine) :




D'après ce schéma on peut voir que la recristallisation de l'alliage entraîne une pseudo transformation allotropique. La comparaison avec la variation d'amortissement interne du cobalt pur aux environs de 440°C, qui peut être représentée de la façon suivante (flèche




pleine), montre que la phase c. f. c rémanente permet d'expliquer les chutes d'amortissement interne observées à haute température dans les spectres de la figure 1. Ceci suppose que l'amortissement interne intrinsèque de cette phase est faible (2). Cette hypo-

thèse semble d'autant plus légitime qu'elle explique également la chute, apparemment anormale, du frottement intérieur de l'alliage en relation avec la recristallisation. La chute d'amortissement interne de l'alliage au-delà de 360°C apparaît alors plus représentative de la phase c. f. c. rémanente, donc de la transformation allotropique, que du phénomène de recristallisation.

*En conclusion*, on note alors entre les deux spectres de la figure 1 les analogies suivantes :

– la chute initiale peut s'expliquer par des variations de densité de dislocations et des interactions dislocations-défauts ponctuels (²);

– la chute à haute température est en relation avec l'interaction de la transformation allotropique et plus précisément avec l'effet de la phase c. f .c. rémanente;

– l'augmentation intermédiaire d'amortissement interne traduit une redistribution des dislocations tendant à accroître leur mobilité. Cette redistribution qui intervient par restauration pour l'alliage, se produit à la recristallisation pour le métal pur.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(¹) G. Bouquet et B. Dubois, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1031.
(²) G. Bouquet, *Thèse*, Paris, juin 1974.
(³) M. Hansen, Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1958.
(⁴) A. G. Stacey et E. R. Petty, *Cobalt*, 53, 1971, p. 206.

*Laboratoire de Métallurgie et Matériaux,*
*E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de la conformation moléculaire à l'état solide du* N-*pivalyl*-L-*prolyl-glycyl-diméthylamide*. Note (*) de MM. **André Aubry**, **Michel Marraud** et **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

Structure atomique déterminée à partir des données de diffraction des rayons X. Cristaux orthorhombiques avec $a = 11{,}98$ Å, $b = 20{,}60$ Å, $c = 6{,}27$ Å, $d_{calc} = 1{,}22$, V = 1 547 $A^3$, Z = 4, groupe spatial $P\,2_1\,2_1\,2_1$, R = 0,066. Conformation voisine de celle d'un chaîne peptidique.

Les cristaux de N-pivalyl-L-prolyl-glycyl-diméthylamide ont été obtenus par recristallisation lente à partir d'une solution dans l'acétate d'éthyle.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » Cad 3, avec le rayonnement $K_\alpha$ du cuivre. Sur les 1 252 réflexions enregistrées, 1 031 ont été conservées jusqu'à l'obtention des résultats. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe des phases ([1]). L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique individuel pour les atomes d'hydrogène et anisotrope pour les autres atomes, conduit au facteur résiduel R = 0,066. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome. La figure 1 montre la conformation de la molécule ainsi que les distances interatomiques et angles valentiels.

TABLEAU I

*Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope* ($10^5$) *défini par*

$$T_j = \exp\left[-(\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+\beta_{12}hk+\beta_{13}hl+\beta_{23}kl)\right]$$

(l'écart type $10^5\,\sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

| | X | Y | Z | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C (1)....... | 28 899 (100) | 24 922 (44) | 57 894 (126) | 1 171 | 197 | 3 423 | 9 | − 209 | 319 |
| C (2)....... | 43 923 (75) | 27 594 (37) | 30 450 (132) | 1 052 | 313 | 3 168 | −333 | 291 | − 60 |
| C (3)....... | 45 641 (68) | 31 645 (47) | 68 734 (160) | 770 | 313 | 2 723 | −259 | 575 | 904 |
| C (4)....... | 37 381 (57) | 30 190 (36) | 49 984 (100) | 962 | 159 | 3 248 | − 12 | −1 522 | 173 |
| C (5)....... | 31 215 (49) | 36 512 (33) | 44 637 (93) | 444 | 217 | 2 309 | − 29 | 321 | −279 |
| C (6)....... | 19 761 (66) | 31 611 (49) | 14 410 (131) | 711 | 262 | 3 271 | 287 | 376 | − 16 |
| C (7)....... | 9 864 (64) | 34 816 (45) | 2 632 (119) | 825 | 252 | 2 911 | 82 | − 110 | 405 |
| C (8)....... | 13 014 (58) | 42 013 (46) | 1 865 (95) | 825 | 214 | 959 | 290 | − 463 | 630 |
| C (9)....... | 18 794 (53) | 43 116 (34) | 23 615 (87) | 525 | 233 | 1 140 | − 35 | 265 | − 80 |
| C (10)...... | 10 072 (53) | 44 709 (34) | 40 524 (96) | 578 | 194 | 2 067 | 9 | − 83 | 72 |
| C (11)...... | − 935 (58) | 53 406 (37) | 54 993 (116) | 434 | 313 | 2 884 | − 46 | 623 | −168 |
| C (12)...... | −11 235 (58) | 54 968 (37) | 41 353 (110) | 584 | 197 | 3 531 | 202 | − 12 | −425 |
| C (13)...... | −29 600 (71) | 59 730 (73) | 39 621 (209) | 466 | 482 | 6 027 | − 48 | 704 | 641 |
| C (14)...... | −20 126 (77) | 58 908 (51) | 75 146 (137) | 808 | 217 | 2 957 | 287 | − 6 | 754 |
| O (1)....... | 32 780 (41) | 41 377 (25) | 55 489 (67) | 832 | 177 | 2 880 | 32 | − 83 | −118 |
| O (2)....... | 5 471 (46) | 40 543 (28) | 51 354 (74) | 829 | 274 | 3 337 | 113 | − 451 | −206 |
| O (3)....... | −11 276 (43) | 53 839 (34) | 22 320 (82) | 796 | 493 | 2 111 | −150 | − 40 | 390 |
| N (1)....... | 24 199 (46) | 36 812 (26) | 27 929 (73) | 531 | 165 | 1 665 | − 35 | − 56 | 208 |
| N (2)....... | 7 996 (45) | 51 113 (30) | 41 972 (89) | 679 | 239 | 2 844 | −143 | − 217 | 12 |
| N (3)....... | −19 872 (49) | 57 641 (36) | 52 190 (105) | 572 | 266 | 4 241 | − 12 | 551 | −315 |
| H (N 2)..... | 11 417 (688) | 54 476 (465) | 25 585 (1 455) | 697 | 236 | 2 544 | 0 | 0 | 0 |

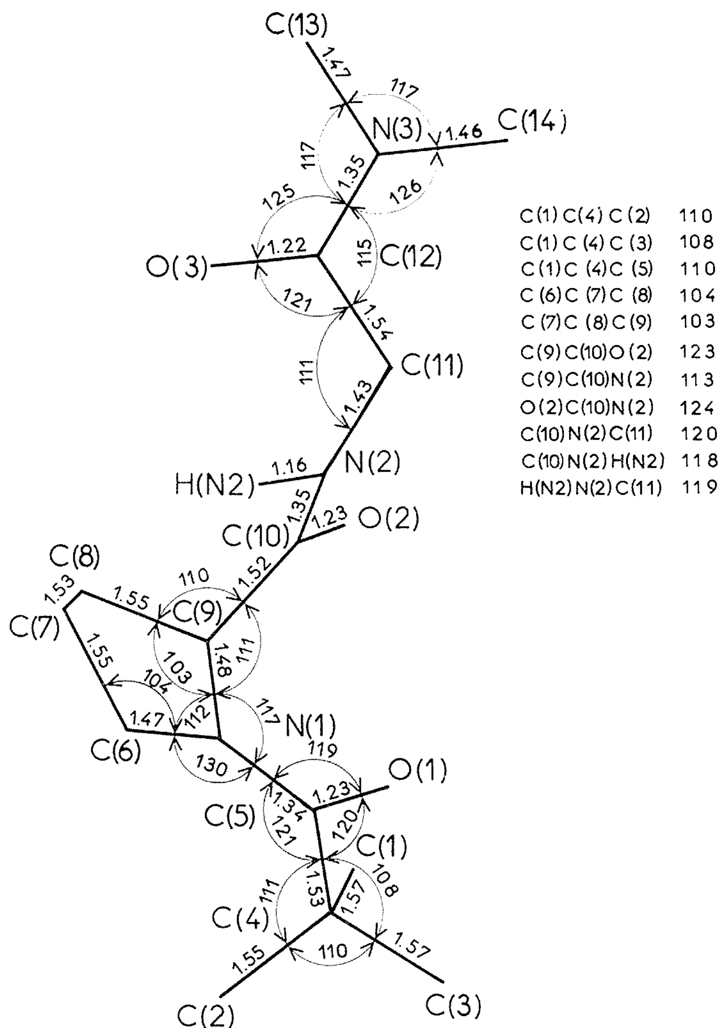



Fig. 1. — Conformation moléculaire.

Le squelette peptidique est contenu dans trois plans et les écarts aux plans moyens, déterminés par une méthode de moindres carrés, figurent dans le tableau II. On constate que les liaisons peptidiques ne sont pas planes. Les déformations se situent au niveau des atomes d'azote qui adoptent ainsi une conformation légèrement pyramidale. De telles déformations ont déjà été mises en évidence notamment par F. K. Winkler et J. D. Dunitz (2). Les angles dièdres $\varphi$, $\psi$, $\omega_i$ et $\chi_i$ calculés en utilisant les propositions de la commission IUPAC-IUB (3) adoptent les valeurs indiquées dans le tableau III. Le cycle pyrrolidine est de conformation *endo*.

Les molécules sont associées entre elles au moyen d'une liaison hydrogène N (2) – – – O (1) – II de longueur 2,97 Å. Les caractéristiques géométriques de cette liaison sont montrées sur la figure 2. L'atome d'hydrogène H (N 2) et l'atome d'oxy-

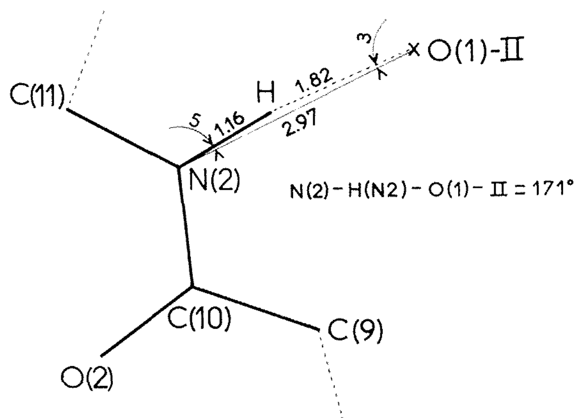



Fig. 2. — Liaison hydrogène.

gène O (1)–II s'écartent respectivement de 0,22 et 0,64 Å du plan moyen de la fonction amide médiane. Un tel résultat, déjà rencontré dans la structure de l'aza 2-bicyclo [2.2.2]-octanone-3 ([4]), s'explique par la tendance de l'atome d'hydrogène à s'aligner sur la direction N 2–O (1)–II de façon à réaliser une liaison hydrogène aussi linéaire que possible.

Tableau II

*Écarts des atomes aux plans peptidiques* (Å)

I. *Premier plan peptidique :*

C (4) : 0,007; C (5) : – 0,007; O (1) : – 0,000; N (1) : – 0,008; C (9) : 0,008; C (6) (*) : – 0,195; C (7) (*) : –0,481; C (8) (*) : 0,230.

II. *Deuxième plan peptidique :*

C (9) : – 0,001; C (10) : 0,003; O (2) : – 0,001; N (2) : – 0,001; C (11) (*) : – 0,170; H (N 2) (*) : – 0,223; O (1) (*)-II : – 0,645.

III. *Troisième plan peptidique :*

C (11) : 0,001; C (12) : — 0,001 O (3) : 0,001; N (3) : 0,000; C (13) (*) : 0,110; C (14) (*) : – 0,033.

(*) Atomes n'entrant pas dans le calcul du plan moyen.

Angles dièdres entre I et II : 81°; I et III : 51°; II et III : 77°.

Tableau III

*Angles conformationnels*

$\varphi_1 = -71°$; $\psi_1 = 157°$; $\varphi_2 = -76°$; $\psi_2 = 175°$.

| Angle | Liaisons | Valeur (°) | Angle | Liaisons | Valeur (°) |
|---|---|---|---|---|---|
| $\omega_1$... | C (4)–C (5)–N (1)–C (9) | 181 | $\theta_1$... | O (1) –C (5) –C (4)–C (3) | – 4 |
| $\omega_2$... | O (1)–C (5)–N (1)–C (9) | 0,3 | $\theta_2$... | O (1) –C (5) –C (4)–C (2) | —125 |
| $\chi_1$... | N (1)–C (9)–C (8)–C (7) | 33 | $\theta_3$... | O (1) –C (5) –C (4)–C (1) | 113 |
| $\chi_2$... | C (9)–C (8)–C (7)–C (6) | – 38 | $\omega_5$... | C (9) –C (10)–N (2)–C (11) | 118 |
| $\chi_3$... | C (8)–C (7)–C (6)–N (1) | 28 | $\omega_6$... | O (2) –C (10)–N (2)–C (11) | – 7 |
| $\chi_4$... | C (7)–C (6)–N (1)–C (9) | – 7 | $\omega_7$... | C (11)–C (12)–N (3)–C (13) | 175 |
| $\theta_4$... | C (6)–N (1)–C (9)–C (8) | – 16 | $\omega_8$... | O (3) –C (12)–N (3)–C (13) | – 5 |
| $\omega_3$... | C (4)–C (5)–N (1)–C (6) | 10 | $\omega_9$... | C (11)–C (12)–N (3)–C (14) | – 2 |
| $\omega_4$... | O (1)–C (5)–N (1)–C (6) | 189 | $\omega_{10}$.. | O (3) –C (12)–N (3)–C (14) | 179 |

Il est à remarquer que cet oligopeptide, où une fonction amide secondaire est située entre deux fonctions amide tertiaire, adopte une conformation voisine de celle de la chaîne peptidique dans la polyglycine II, la polyproline II et dans la triple hélice du collagène ([5]).

(*) Séance du 20 janvier 1975.

([1]) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368-376.
([2]) F. K. Winkler et J. D. Dunitz, *J. Mol. Biol.*, 59, 1971, p. 169-182.
([3]) *Biochem. Wash.*, 9, 1970, p. 3471-3479.
([4]) A. Aubry, J. Protas, C. M. Thong, M. Marraud et J. Néel, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 2576-2580.
([5]) V. Sasisekharan dans *Collagen*, Ed. N. Ramanathan, Interscience New York, p. 69.

A. A. et J. P. :
*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,*
*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 162,
*Université de Nancy I,*
*Faculté des Sciences,*
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*
M. M. :
*Laboratoire de Chimie Physique macromoléculaire,*
*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 23,
*E. N. S. I. C.,*
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des spectres moléculaires du fluorsulfate d'acétidinium.* Note (*) de Mme **Michèle Deporcq-Stratmains**, Mlle **Chantal Josson** et M. **Pierre Vast**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs présentent les spectres infrarouge et Raman du composé d'addition 1 : 1 des acides fluorsulfurique et acétique. Une attribution est proposée à partir des données cristallines bibliographiques qui donnent une structure de symétrie Cs pour l'ion $FSO_3^-$.

L'acide acétique forme des composés d'addition par liaison hydrogène avec différents acides forts. En particulier, Paul et coll. ([1]) ont cristallisé le composé d'addition 1 : 1 avec l'acide fluorsulfurique. Nous avons été amenés dans notre étude sur les dérivés de $HSO_3F$ à préparer ce composé et à l'étudier en spectroscopie moléculaire, en nous appuyant sur le travail de A. Kvick et coll. ([2]). Ceux-ci en examinant la structure de ce composé par diffraction X, ont montré qu'il pouvait être considéré comme le fluorsulfate d'acétidinium : $CH_3CO_2H_2^+$, $FSO_3^-$. Ceci est en accord avec les résultats électrochimiques de Paul ([1]).

Nous avons préparé ce sel par action de l'acide fluorsulfurique sur une solution diluée d'acide acétique dans de l'anhydride sulfureux liquéfié. Nous avons retenu cette méthode pour les avantages qu'elle présente par rapport à la réaction directe. En effet, celle-ci est fortement exothermique au moment où l'on atteint la stœchiométrie et on obtient souvent des produits jaunâtres impurs, le fluorsulfate d'acétidinium étant peu stable à chaud. La forte chaleur latente de l'anhydride sulfureux liquéfié permet de thermostater la réaction. De plus, dès que la quantité d'acide fluorsulfurique nécessaire est ajoutée, le fluorsulfate d'acétidinium précipite. Après filtrage et plusieurs lavages au $SO_2$, nous obtenons ainsi un produit très pur, ne présentant aucune fluorescence en spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre « Coderg » PH 11 à monochromateur double et sur un triple monochromateur T 800, équipés d'un laser « Spectraphysics » à argon ionisé. Nous avons utilisé ses deux principales raies d'émission : 4 880 et 5 145 Å.

Pour les spectres infrarouges, nous avons utilisé uns pectromètre « Perkin-Elmer » 457. Les spectres ont été de réalisation difficile, le nujol étant rapidement attaqué par notre produit. Nous avons été obligés d'effectuer des dépôts à sec sur des fenêtres en AgCl et pour mieux résoudre les nombreuses bandes obtenues, faire une suspension de fluorsulfate dans le tétrachlorure de carbone.

Nous donnons dans le tableau ci-après les différentes valeurs des fréquences observées dans les spectres obtenus.

Selon les données radiocristallographiques ([2]), nous sommes en présence de deux ions $FSO_3^-$ et $CH_3CO_2H_2^+$ réunis en longues chaînes par liaisons hydrogènes. L'ion fluorsulfate est fortement perturbé par ces liaisons, il possède une symétrie Cs, la liaison S — O non perturbée par les liaisons H étant très différentes des deux autres. A partir des données bibliographiques et plus particulièrement de notre étude sur le sel de nitryle ([3]), nous avons pu attribuer les neuf raies correspondantes (*voir* tableau). La vibration $\nu_2$ (A′) pour laquelle la valeur attribuée à 767 cm$^{-1}$ en Raman et 775 cm$^{-1}$ en infrarouge correspondant à $\nu_2$ (S — F) se trouve dans une zone où, selon les résultats précédents de l'un d'entre nous ([4]) l'hydro-

lyse se fait sans coupure de la liaison S—F, ce que l'expérience vérifie. Nous avons remarqué que la vibration $\nu_2$ (A') correspondant à la liaison S—F a une intensité, surtout en infrarouge beaucoup plus forte que dans les spectres des fluorsulfates alcalins et alcalino terreux. Nous l'expliquons par le fait que la liaison hydrogène perturbe uniquement les liaisons S—O. Nous avons retrouvé ce même phénomène dans d'autres dérivés de l'acide fluorsulfurique présentant des liaisons H, avec inversion même en Raman des intensités des vibrations $\nu_1$ (A') (S—O) et $\nu_2$ (A') (S—F) ([5]).

TABLEAU

| Raman | Infrarouge | $FSO_3^-$ (Cs) | $CH_3CO_2H_2^+$ | |
|---|---|---|---|---|
| 3 048 (1).... | – | – | $\nu'_s$ ($CH_3$) | – |
| 3 000 (0).... | 2 950 bande | – | $\nu_{as}$ ($CH_3$) | – |
| 2 945 (2).... | | | $\nu_s$ ($CH_3$) | – |
| | 2 450 bande | – | – | $\nu$ (O—H) |
| | 1 850 bande | – | – | $\nu$ (O—H) |
| | 1 620 ep. f | $\nu_1 + \nu_8$ | – | – |
| | 1 550 m | – | $\nu$ (C—O) | – |
| 1 432 (1).... | | – | $\delta'_s$ ($CH_3$) | – |
| 1 416 (1).... | 1 420 Tf | | $\delta_{as}$ ($CH_3$) | – |
| 1 366 (1).... | 1 370 Tf | – | $\delta_s$ ($CH_3$) | – |
| 1 305 (1).... | 1 320 large bande | | | |
| 1 290 (1).... | – | $\nu_8$ A' | – | – |
| 1 119 (0).... | 1 200 | $\nu_6$ A'' | – | – |
| | 1 120 | | | $\gamma$ (OH) |
| 1 067 (10)... | 1 070 m | $\nu_1$ A' | – | – |
| 1 038 (0).... | 940 f | – | $\rho$ ($CH_3$) | – |
| 905 (3).... | 905 Tf | – | $\nu$ (C—C) | – |
| 767 (2).... | 775 TF | $\nu_2$ A' | – | – |
| 615 (1).... | 620 m | – | $\delta$ (C—C—O) | – |
| 610 (2).... | | | $\gamma$ (C—C—O) | |
| 588 (1).... | 590 ep. | $\nu_3$ A' | – | – |
| 577 (1).... | 575 Tf | $\nu_7$ A' | – | – |
| 568 (2).... | 570 TF | $\nu_9$ A'' | – | – |
| 470 (1).... | 470 Tf | – | $\delta$ (C—C—O) | – |
| 416 (1).... | 415 Tf | $\nu_5$ A'' | – | – |
| 412 (3).... | | $\nu_4$ A' | – | – |
| 137 (0).... | – | – | – | $\nu_s$ (OHO) |
| 131 (0).... | | | | |

Pour l'attribution des fréquences correspondant à l'ion acétidinium nous avons utilisé les données concernant l'acide acétique et plus particulièrement l'ion dimère cyclique ([6]) ainsi que les résultats de Casadevall ([7]) et de Jonsson ([8]) qui ont étudié le sulfate d'acétidinium respectivement en Raman et rayons X. Nous avons noté en particulier la disparition de la fréquence correspondant à la liaison C=O à 1 665 $cm^{-1}$, le léger épaulement à 1 620 $cm^{-1}$ en infrarouge pouvant être attribué à l'ion fluorsulfate ([9]). Par contre, elle réapparaît à la fusion lorsque l'on fait le spectre infrarouge au-dessus de 60°C. A la recristallisation du produit elle disparaît de nouveau. Ceci ne peut s'expliquer que par une destruction partielle à l'état liquide du fluorsulfate d'acétidinium par rupture de liaisons H. Nous rappelons que la cristallisation du sel est fortement exothermique, et qu'elle n'appa-

raît qu'à la stœchiométrie. La bande à 1 550 cm$^{-1}$, faible à l'état fondu, ne peut s'attribuer qu'à l'ion acétidinium. Nous pensons qu'elle correspond aux liaisons C—O de cet ion. En effet selon (2) elles sont égales à 1,273 et 1,261 Å, ce qui correspond à une distance moyenne entre une simple et une double liaison C—O dont les fréquences caractéristiques se situent respectivement dans les régions 1 200-1 300 et 1 600-1 800 cm$^{-1}$.

Quant à l'attribution des fréquences correspondant aux deux liaisons hydrogènes, nous avons utilisé les données habituelles. La détermination la plus difficile concerne l'attribution de ν (OH). En effet à partir de la relation de Nakamoto (10) entre les distances O—O (2,583 et 2,565 Å) et O—H # 1,06 Å selon (2) nous devons trouver pour la distance O—O la plus longue une bande ν (OH) vers 2 500 cm$^{-1}$, fréquence qui peut être attribuée en outre à une raie de combinaison $\nu_1+\nu_8$ de l'ion $FSO_3^-$ (9).

L'étude actuellement en cours d'autres dérivés de $HSO_3F$ comportant des liaisons hydrogène doit nous permettre de compléter ce travail.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) R. C. Paul, S. K. Vasisht et K. C. Malhotra, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 820.
(2) A. Kvick, P. G. Jonsson et I. Olovson, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 2775.
(3) M. Deporcq-Stratmains et P. Vast, *J. Chim. Phys.*, 67, (5), 1970, p. 1 000.
(4) P. Bernard, Y. Parent et P. Vast, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 767.
(5) C. Josson, M. Deporcq et P. Vast, Résultats non encore publiés.
(6) S. Feneant-Aymard, *Thèse*, Paris, 1953; M. Haurie et A. Novak, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 146.
(7) A. Casadevall, G. Gauquil et R. Corriu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 187.
(8) P. G. Jonsson et I. Olovson, *Acta cryst.*, B 24, 1968, p. 559.
(9) A. Ruoff, J. B. Milne, G. Kaufman et M. Leroy, *Z. für Anorg. All. Chem.*, 372, 1970, p. 120.
(10) K. Nakamoto, M. Marcosties et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6480.

M. D. S. :
*Laboratoire Spectroscopie Raman*;

C. J. et P. V. :
*Laboratoire de Chimie minérale I,*
*Université des Sciences et Techniques de Lille,*
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractérisation des solvates résultant de la décomposition du nitrate de nickel II hexapyridine.* Note (*) de MM. **Michel Prost** et **Robert Diemiaszonek**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le nitrate de nickel II hexapyridine, (I) est décomposé suivant différentes conditions de température et de pression. La thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et les analyses chimique et radiocristallographique permettent de mettre en évidence trois nouveaux solvates à moindre teneur en pyridine (Py), soit : Ni $(NO_3)_2$, 3 Py (II); Ni $(NO_3)_2$, 2 Py (III); Ni $(NO_3)_2$, 2 Py, 2 $H_2O$ (IV). Par rapport à ces formules, des écarts à la stoechiométrie de 0,1 à 0,4 mole/Ni des constituants Py, $H_2O$ et éventuellement nitrate peuvent être décelés. Un diagramme-type de diffraction X identifie chacun des solvates (I) à (IV).

Aux fins de comparaison entre divers solvates du nitrate de nickel, nous avons obtenu puis décomposé le nitrate de nickel II hexapyridine dans des conditions analogues à celles précédemment utilisées pour l'étude des ammines [([3]), ([4]), ([5])].

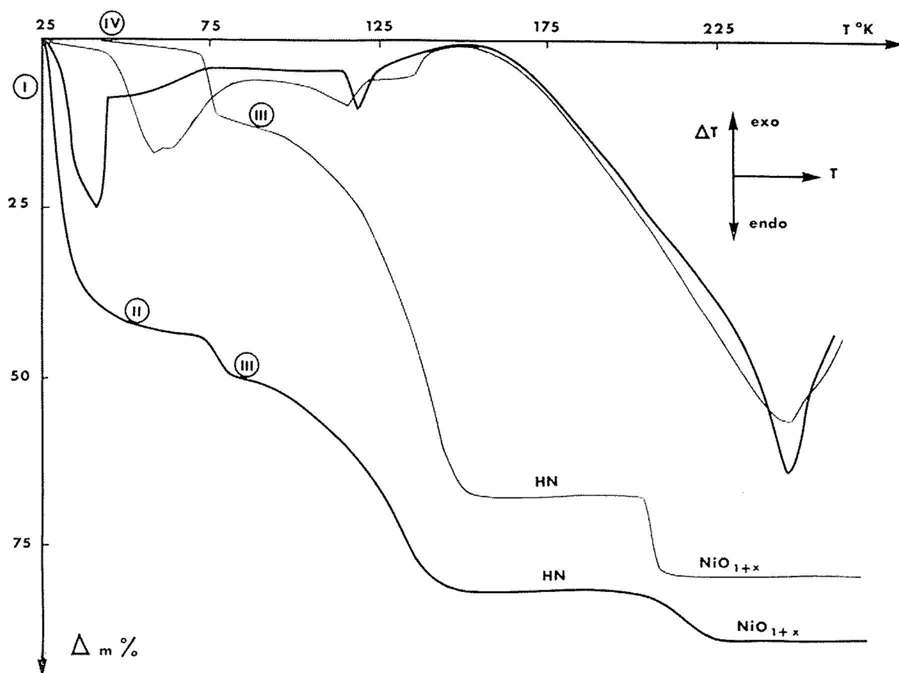



Fig. 1. — Thermogrammes de décomposition de (I) (trait gros) et (IV) (trait fin).
Conditions (B) : masses initiales : $m_0 \simeq 10$ g, poudre étalée en couche mince.
Analyses thermiques différentielles correspondantes : appareil DSC-1 « Perkin-Elmer ».
Conditions : montée de température : 240°C/h.
Sensibilité de la détection du flux thermique : 4 mcal.s$^{-1}$. $m_0$ = quelques milligrammes.

La préparation de (I) par une méthode normalisée inspirée de celle de King et coll. ([1]) a déjà été décrite ([2]). Le solvate obtenu contient toujours après purification, en moyenne 1,5 % (en poids) d'eau résiduelle libre. Cette teneur en eau ne semble pas influencer nota-

blement l'allure de son diagramme de diffraction X, ni celle de ses divers thermogrammes de décomposition.

Les essais thermogravimétriques relatifs à (I) ont été réalisés dans les conditions suivantes :

— décomposition à l'atmosphère et à la température ambiantes (A);

— décomposition à l'atmosphère ambiante en montée lente de température (étuve, 5°C/jour) (B);

— décomposition isotherme sous vide dynamique (30 à 100°C, pression résiduelle $10^{-3}$ à $10^{-1}$ Torr) en thermobalance « Ugine-Eyraud » modèle B 60 (C).

Les thermogrammes de décomposition des solvates (I) et (IV) et la microanalyse des éléments C, H, N, Ni conduisent aux formules proposées; un diagramme-type de diffraction X identifie chaque solvate.

Interprétation des résultats. — D'après la figure 1, il est facile de caractériser par des paliers les solvates (II) et (III) [pertes de masse théoriques à partir de (I), respectivement, $\Delta m$ % théoriques = 36,10 et 48,13, observées 42,0-49,4]. Suivant les divers essais on observe presque toujours un défaut de 0,1 à 0,4 mole de pyridine par rapport à la stœchiométrie pour (II). Le solvate (III) est peu stable à l'atmosphère ambiante et aux températures de sa formation : si l'essai est interrompu, (III) s'hydrate rapidement pour conduire à (IV) comme on le vérifie par examen radiocristallographique; si au contraire l'essai est poursuivi, (III) s'hydrolyse lentement à partir de 95°C par action de la vapeur d'eau ambiante pour engendrer l'hydroxynitrate (HN) $2\,Ni(OH)_2$, $Ni(NO_3)_2$ [([6]), ([7]), ([8])] ($\Delta m$ % théorique = 81,33, observée 81,5) stable entre 155 et 200°C. Ce dernier composé se transforme vers 225°C en $NiO_{1+x}$ noir microcristallin ($\Delta m$ % théorique = 88,63, observée 88,5).

L'analyse thermique différentielle correspondante fournit quatre pics endothermiques avec les caractéristiques suivantes :

Tableau

| N° du pic | Transformation | Domaine de températures (°C) | Maximum (°C) |
|---|---|---|---|
| 1 | (I) → (III) | 32-50 | 47 |
| 2 | (II) → (III) | 50-80 | très étalé |
| 3 | (III) → fusion non congruente | 115-125 | 121 |
| 4 | hydroxynitrate → NiO | très étalé | 255 |

La décomposition de (IV) réalisée de manière identique sur un solvate obtenu après plusieurs années dans les conditions (A) témoigne de la transformation (IV) → (III) avant la décomposition finale en hydroxynitrate puis oxyde ($\Delta m$ % théoriques à partir de (IV) = 9,56-67,44-80,18, observées 11,8-68,0-80,2). L'analyse thermique différentielle correspondante fournit un double pic endothermique pour la déshydratation et la suite de la thermolyse est analogue à celle de (I).

L'ensemble des thermogrammes isothermes de la figure 2 ne révèle pas de palier caractéristique de (II) mais seulement un ralentissement de la vitesse de décomposition pour $\Delta m$ voisin de 36 %, c'est-à-dire correspondant sensiblement à la perte de trois molécules de pyridine. Cependant le diagramme de poudre caractéristique de (II) peut être convenablement obtenu à partir d'un essai interrompu à ce degré d'avancement de la décompo-

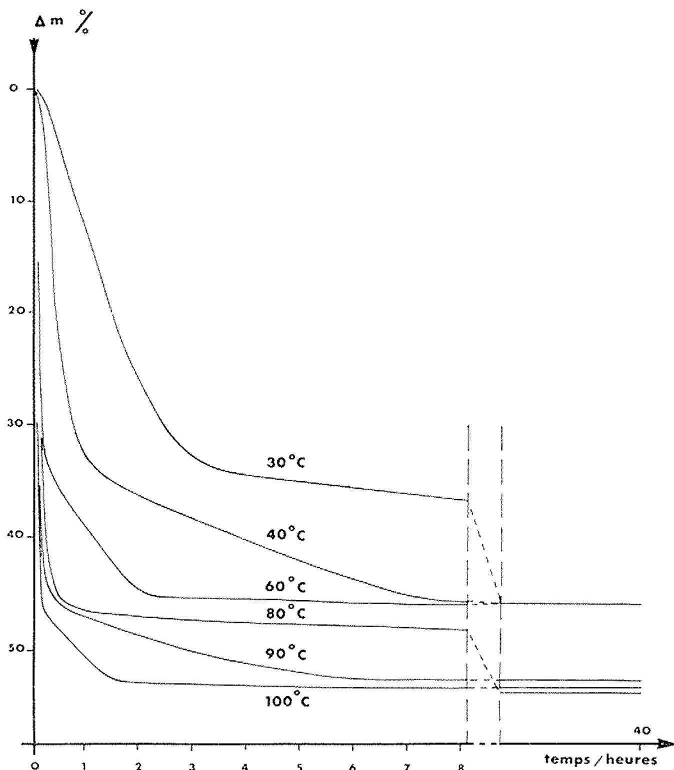



Fig. 2. — Thermogrammes de décomposition de (I).
Conditions (C) : $m_0 = 30$ et 100 mg.

sition. Suivant la température de l'isotherme, le terme de la décomposition correspond à la perte de :

3,78 ± 0,09 mole Py/Ni pour $30 \leqq t \leqq 50°C$;

3,90 ± 0,15 » » » $55 \leqq t \leqq 70°C$;

4,38 ± 0,10 » » » $75 \leqq t \leqq 100°C$.

Aux températures comprises entre 90 et 100°C, le résidu thermogravimétrique fond; le solide obtenu par refroidissement présente encore, après broyage et réhydratation, la structure de (IV) malgré les variations de composition enregistrées. D'après ce qui précède, le domaine 55-65°C apparaît comme le plus propice à l'obtention de (III) suivant les conditions (C).

Les diverses interprétations proposées s'appuient également sur les analyses chimique et radiocristallographique des échantillons « trempés » c'est-à-dire refroidis à la tempé-

rature ambiante à l'intérieur d'un dessiccateur après prélèvement. Enfin, l'étude directe aux rayons X d'un échantillon de (I) ou de (IV) en cours d'évolution thermique, au moyen d'une chambre à défilement (⁹) confirme les résultats obtenus : il n'apparaît pas de transformation polymorphique supplémentaire par trempe.

L'ensemble des essais réalisés rend compte de la transformation (III) → (IV) et de la transformation inverse. Aussi la réaction correspondante, soit



$$Ni(NO_3)_2\,2\,Py,\ 2\,H_2O \rightleftarrows Ni(NO_3)_2,\ 2\,Py + 2\,H_2O\uparrow$$

semble pouvoir donner lieu à un équilibre parfaitement réversible, pourvu que la température ne dépasse pas 90°C. Nous poursuivons l'étude des solvates (I) et (IV). Divers résultats relatifs à leurs spectres infrarouges ([10]), ultraviolets, et à leurs propriétés thermodynamiques et magnétiques seront présentés ultérieurement.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

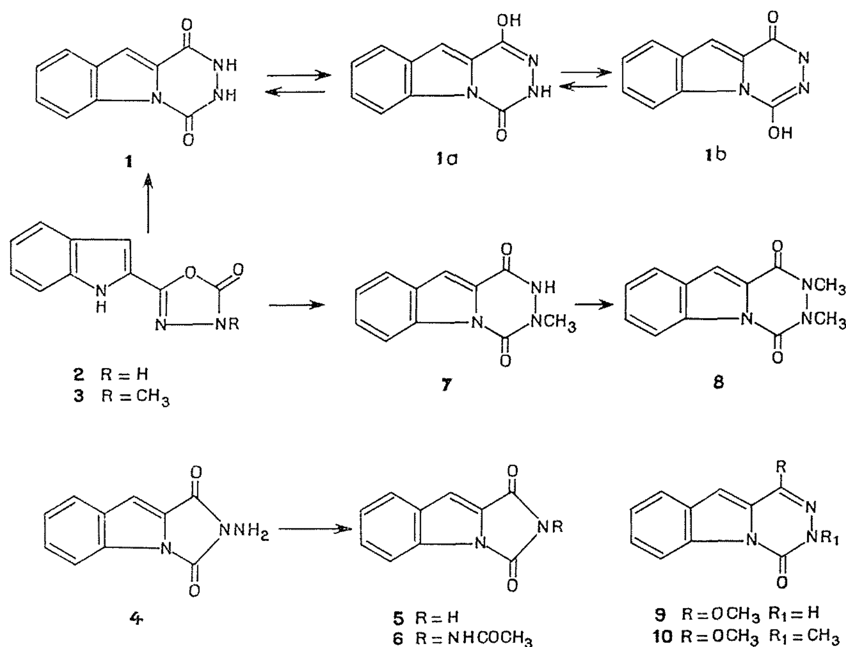
([1]) H. J. S. King, A. W. Cruse et F. G. Angell, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2928.
([2]) J. Bousquet, M. Diot et M. Prost, *J. Chim. Phys.*, 3, 1973, p. 498.
([3]) M. Prost, H. Charcosset et J. Robin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 88.
([4]) M. Prost et J. Robin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1820.
([5]) M. Prost et P. Pichat, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 69.
([6]) D. Weigel, *Thèse*, Jouve, Paris 1960.
([7]) D. Weigel, B. Imelik et P. Laffitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 345 et 544.
([8]) D. Louër, *Thèse*, Rennes, 1969.
([9]) M. Prost et B. Mentzen (à paraître).
([10]) M. Prost, P. C. Versaud et P. Pichat, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 451.

*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,*
*Département de Chimie industrielle,*
Bât. 401,
*I. N. S. A. de Lyon,*
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la méthylation du dioxo-*1.4 *tétrahydro-*1.2.3.4 *as-triazino* [4.5-*a*] *indole.* Note (*) de MM. **Max Robba**, **Daniel Maume** et **Jean-Charles Lancelot**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthylation du dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 as-triazino [4.5-*a*] indole est effectuée avec le sulfate diméthylique et le diazométhane. Elle conduit à des mélanges de dérivés O- et N-méthylés qui sont séparés et dont la structure est établie.

L'accès au dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 as-triazino [4.5-*a*] indole **1** a été réalisé soit par cyclisation du N-carbéthoxyhydrazide du carboxy-2 indole ([1]), soit par transposition de l'oxadiazolone **2**. Il présente plusieurs formes tautomères telles que par exemple **1** *a* et **1** *b*. Le spectre infrarouge (nujol) du dérivé obtenu présente deux fortes bandes CO




à 1 720 et 1 660 $cm^{-1}$ ainsi qu'une bande NH à 3 210 $cm^{-1}$ ce qui est en faveur d'une forme tautomère préférentielle **1**. Après chauffage pendant 1 h dans la pyridine la dione **1** donne une forme polymorphe dont le spectre infrarouge est différent ($\nu_{CO}$ = 1 695 $cm^{-1}$ et $\nu_{NH}$ = 3 130 et 3 205 $cm^{-1}$). La transformation inverse est réalisable par chauffage dans le dioxanne au reflux pendant 3 h ou par sublimation à 270° sous 0,05 mm.

L'existence de la structure isomère-N-aminoimide **4** pouvait être envisagée. Elle a été exclue après synthèse de ce dérivé par action du chlorure de thionyle sur la dione **1** en solution pyridinique à température ambiante, F 237° (éthanol); spectre infrarouge : CO à 1 730 et 1 790 $cm^{-1}$, NH à 3 180 et 3 340 $cm^{-1}$; spectre de RMN : δ à $7.30.10^{-6}$ (H 9), $7,70.10^{-6}$ (H 5, 6, 7, 8) et $5,03.10^{-6}$ ($NH_2$). La structure du dérivé **4** est établie par désa-

mination avec l'acide nitreux qui donne l'imide **5**, F 270°, spectre infrarouge : CO à 1 710 et 1 785 $cm^{-1}$, NH à 3 200 $cm^{-1}$; spectre de RMN : δ à $7,30.10^{-6}$ (H 9) et $7,70.10^{-6}$ (H 5, 6, 7, 8). De plus l'acétylation conduit au dérivé **6**, F 204°, spectre infrarouge : CO à 1 675, 1 765 et 1 800 $cm^{-1}$, NH à 3 280 $cm^{-1}$.

L'action des agents de méthylation sur la dione **1** conduit uniquement à des structures dérivées des tautomères **1** et **1** *a*. La réaction avec le sulfate diméthylique dans la soude aboutit à un mélange des dérivés **7** (90 %) et **10** (10 %) qui a été séparé par cristallisation fractionnée.

La structure du dérivé **7**, F 312°, spectre infrarouge : CO à 1 660 et 1 685 $cm^{-1}$, est établie par comparaison avec le produit univoque résultant du réarrangement de l'oxadiazolone **3** (²). L'étude du spectre de RMN confirme la structure du dérivé **10**, F 162° (éther éthylique); spectre infrarouge : CO à 1 680 $cm^{-1}$; spectre de RMN : δ à $7,10.10^{-6}$ (H 10), $7,40.10^{-6}$ (H 7, 8), $7,80.10^{-6}$ (H 9), $8,50.10^{-6}$ (H 6), $3,60.10^{-6}$ ($NCH_3$) et $4,0.10^{-6}$ ($OCH_3$).

Les réactions mettant en jeu le diazométhane en solution dans l'éther et le dioxanne ou la pyridine donnent des mélanges plus complexes. Le premier jet de cristallisation est constitué de 50 % de dérivé méthoxylé **9**, F 226° (méthanol); spectre infrarouge : CO à 1 685 $cm^{-1}$ et NH à 3 210 $cm^{-1}$; spectre de RMN : à $7.10^{-6}$ (H 10), $7,40.10^{-6}$ (H 7, 8), $7,80.10^{-6}$ (H 9), $8,40.10^{-6}$ (H 6) et $3,95.10^{-6}$ ($CH_3$). Les eaux mères contiennent 50 % d'un mélange à parties égales des dérivés **7**, **8**, **9** et **10** qui a été séparé par chromatographie en phase gazeuse préparative. La structure de la dione **8** est établie par méthylation du dérivé N-méthylé **7** avec le diazométhane qui fournit un mélange des dérivés **10** et **8** identifié par RMN et séparé par chromatographie en phase gazeuse, F 162°, sublimable à 160° sous 0,05 mm; spectre infrarouge : CO à 1 660 et 1 690 $cm^{-1}$; spectre de RMN : δ à $7,40.10^{-6}$ (H 7, 8, 10), $7,80.10^{-6}$ (H 9), $8,30.10^{-6}$ (H 6) et $3,50.10^{-6}$ ($CH_3$).

La structure assignée au dérivé **9** est confirmée par méthylation avec le sulfate diméthylique dans la soude qui conduit au dérivé N- et O-méthylé **10**.

Les spectres infrarouges sont déterminés dans le nujol et les spectres de RMN dans le DMSO-$d_6$. Les analyses élémentaires sont en accord avec les structures proposées. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(¹) M. Robba et D. Maume, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2333.
(²) M. Robba, D. Maume et J.-C. Lancelot, *Tetrahedon Letters*, 1973, p. 3235.

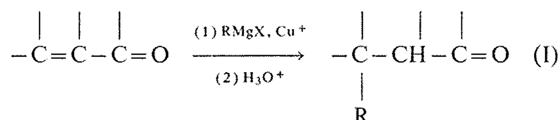
*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
*U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,*
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition* 1-4 *sur la* cis-*cyclooctène*-2 *one*-1 : *rôle des composés organo cuivreux et des magnésiens en présence de sels cuivreux.* Note (*) de M[lles] **Anne Camus**, **Anne Diara** et M. **Jean-Claude Damiano**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des précipités obtenus par addition de chlorure cuivreux à l'iodure de méthyl magnésium en proportions variables sur la *cis*-cyclooctène-2-one-1 a été étudiée. La composition de chacun des précipités a été précisée. Le rôle essentiel du magnésium pour une addition quantitative a été démontré.

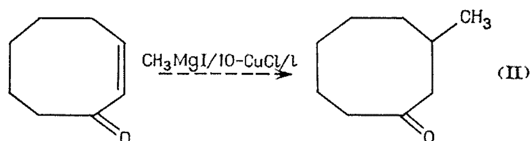
L'action du méthyl cuivre et du phényl cuivre sur la même cétone a également été étudiée. On a observé la formation de méthyl-3-cyclooctanone avec un rendement de 15 % lors de l'addition du méthyl cuivre alors que le phényl cuivre ne conduit à aucune addition 1-4.

On sait que l'addition des réactifs de Grignard sur les cétones éthyléniques, en présence de quantités catalytiques d'ions cuivreux, conduit à une addition 1-4 ([1]) :




on admet que des composés organo-cuivreux se forment lors de ces réactions [([2]), ([3]), ([4])].

Dans un précédent travail ([5]), nous avons montré que la *cis*-cyclooctène-2-one-1 sous l'action de l'iodure de méthyl magnésium en présence de chlorure cuivreux dans un rapport 10/1 conduit presque quantitativement à la méthyl-3-cyclooctanone.




Nous rapportons ci-dessous quelques observations sur la composition des organométalliques qui prennent part à la réaction (II).

Nous avons fait réagir le méthyl cuivre ([13]) à la température de $-60°$ sur la cyclooctène-2-one-1 dans l'éther. Nous avons obtenu 15 % de méthyl-3-cyclooctanone.

La température relativement basse à laquelle nous avons travaillé peut être un facteur d'explication de cette addition, qui n'avait pas été observée par House (2 *b*) travaillant à une température de $-10°$, lors de l'addition du méthyl cuivre sur la méthyle-5-cyclohéxène-2-one-1. La faible quantité de cétone saturée obtenue peut s'expliquer par la décomposition de l'organo-cuivreux au fur et à mesure que la température s'élève. Nous avons vérifié qu'une quantité catalytique de méthyl cuivre en présence de tétraméthylplomb en excès ne donne aucune addition : par contre, en présence de magnésium, le rendement en cétone saturée est presque quantitatif.

Le phényl cuivre, dans les même conditions, ne donne aucune addition; ce résultat rejoint celui de Rivière ([3a]), qui a montré que le phényl cuivre ne s'additionnait pas sur la méthyl-4-cyclohéxène-2-one-1. En présence de magnésiens, le phényl cuivre donne une

addition 1-4, cependant les rendements en cétone saturée sont inférieurs à 35 %. Il en est de même lors de l'addition de l'iodure de phényl magnésium en présence de chlorure cuivreux, là encore, les rendements sont du même ordre et la réaction est plus lente pour le dérivé phényle que pour le méthyle.

Nous avons alors essayé de déterminer la composition des précipités qui participent à l'addition 1-4, puis de comparer leur action sur notre cétone.

A. ÉTUDE DES PRÉCIPITÉS FORMÉS PAR RÉACTION ENTRE $CuCl$ ET $CH_3MgI$. — Nous avons étudié les précipités dont les rapports $CuCl/CH_3MgI$ sont les suivants : 3/1; 2/1; 1/1; 1/2; 1/5 et 1/10. Tous ces précipités ont été formés dans l'éther. Le précipité 1/1 est jaune, insoluble dans l'éther : selon Gilman ([6]), il consisterait en méthyl cuivre, bien qu'il apparaisse plus stable que ce dernier ([7]). Ces précipités possèdent des propriétés différentes suivant la quantité de magnésium présent en excès : lorsque celle-ci est importante, on observe une diminution de la stabilité thermique lorsque le rapport $CuCl/CH_3MgI$ diminue : pour le rapport 2/1 la température limite de stabilité est $-5°$; pour 1/1 de $-10°$; et pour 1/2 de $-20°$. Par contre la stabilité thermique croît lorsque l'excès de magnésien et les produits secondaires de la réaction sont éliminés par des lavages abondants à l'éther.

De même l'hydrolyse et la décomposition thermique donnent des résultats différents suivant la grandeur du rapport $CuCl/CH_3MgI$. L'hydrolyse ne fournit pratiquement que du méthane, l'éthane est présent en quantité de l'ordre de 1 %; le rapport R/Cu varie de 0,68 à 1 lorsque le rapport $CuCl/CH_3MgI$ passe de 3/1 à 1/10. Lors de cette hydrolyse le magnésium est totalement solubilisé alors que le cuivre ne l'est pas. Dans la solution aqueuse neutre la quantité d'iode est le double de celle de magnésium ce qui laisserait supposer que le magnésium pourrait être combiné sous forme de $MgI_2$.

Par décomposition thermique à température ambiante on n'obtient pratiquement que de l'éthane pour les rapports 1/5 et 1/10.

Les quantités d'halogène et de magnésium diminuent à mesure que le rapport $CuCl/CH_3MgI$ augmente, bien que dans tous les cas le rapport R/Cu demeure inférieur à 1/4 et cela, que les précipités soient lavés ou non. L'ensemble des propriétés de ces précipités est résumée dans le tableau.

TABLEAU

| $CuCl/CH_3MgI$ | Cu/Mg | $CH_3/Cu$ | Cu | Mg | X | $CH_4$ (%) | $C_2H_6$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3/1 | ~ 1/4 | ~ 0,68 | ~ 3 | ⩽ 0,1 | ⩽ 0,1 | ~ 99 | < 1 |
| 2/1, 1/1 | < 1/4 | | | | | | |
| 1/2, 1/5, 1/10 | ⩽ 1/4 | ~ 1 | 3 | ε | ε | ~ 99 | < 1 |

Ces résultats représentent la valeur moyenne de plusieurs essais.

B. ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DES PRÉCIPITÉS. — Nous avons comparé la réactivité des différents précipités lavés et non lavés envers la *cis* cyclooctène-2-one-1, à 0° dans l'éther. Les précipités non lavés conduisent tous à une addition 1-4 quantitative; par contre, les précipités lavés donnent de faibles rendements en cétone saturée.

D'après House ([2b]), la présence de composés de type $MgX_2$ paraît indispensable pour l'addition 1-4. Nous n'avons pas observé d'augmentation de rendement en cétone saturée lorsque le bromure de magnésium est ajouté aux précipités lavés; ceci va dans le sens d'observations de Rivières ([3a]), pour laquelle seul l'halogénure de formation serait réactif.

Notons, que l'on a observé ([8]) que $MgBr_2$ réagit avec le méthyl cuivre pour donner un complexe qui ne contient plus de groupements méthyles.

*En conclusion*, nos observations sur la composition du produit de la réaction entre CuCl et $CH_3MgI$, en particulier d'après l'étude des précipités les plus stables : rapport 3/1 et 2/1 : suggèrent une structure du type :



$$(CH_3-Cu)_3CuX, MgX_2 \quad (III),$$

cette structure est différente de celle proposée par Dubois ([9]) dans le cas du dérivé éthyle préparé de façon identique : Cu/Mg dans le rapport 1/4 : aussi bien que de celle proposée pour la série aromatique ([3a]) : $(Ph-CuZ)^- (MgZ')^+$, Z, Z' étant halogène ou phényle.

La composition du complexe (III) a tendance à se modifier à mesure que l'on se rapproche des conditions catalytiques entre le sel cuivreux et le réactif de Grignard : déjà pour un rapport 1/2 la quantité de magnésium et celle de l'halogène présentes dans le complexe sont pratiquement nulles. Il semble probable que la plus grande stabilité thermique du complexe par rapport au méthyl cuivre soit due uniquement à la présence d'halogènes retenus mécaniquement.

Il semble qu'il y ait d'abord formation d'un complexe assez stable dans lequel les atomes de cuivre sont liés en partie à des groupements méthyle et à des atomes d'halogène, et en partie substitué par des atomes de magnésium. L'excès de magnésien agirait ensuite sur ce complexe dont la structure se rapprocherait alors de celle du méthyl cuivre. Des structures du type (III) ont été constatées récemment dans le cas de composés organo-cuivreux aryliques ([10]), et proposées pour des complexes organo-métalliques mixtes du cuivre et de l'argent ([11]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les conditions générales de l'addition de la *cis*-cyclooctène-2-one-1 sur le réactif de Grignard en présence de chlorure cuivreux, ainsi que l'identification des produits de la réaction ont été décrites précédemment ([5]).

— *Réaction avec le méthyl cuivre.* — La cétone est ajoutée à la suspension de méthyl cuivre dans l'éther à $-60°$ et on laisse la température monter lentement jusqu'à 20° : dans le cas du phényl cuivre l'addition de la cétone se fait à 0°.

— *Essais sur les précipités formés par réaction entre* CuCl *et* $CH_3MgI$. — Les précipités ont été préparés par addition de $CH_3MgI$ sur CuCl en suspension dans l'éther à 0° pour le rapport $CuCl/CH_3MgI$ et à $-20°$ pour les autres. Au bout de 6 h le précipité est lavé à l'éther sous azote. A la suspension éthérée, à 0°, on ajoute, en agitant, de l'eau dégazéifiée : en laissant remonter la température, on observe un dégagement gazeux dont on mesure le volume. Ce gaz est identifié par GPC analytique, le magnésium et le cuivre sont dosés par complexométrie ([12]) : leur analyse n'a pu être effectuée à l'état sec, le produit étant explosif à température ambiante sous azote.

Le Professeur G. Costa nous a permis de mener à bien ce travail en accueillant J.-C. Damiano dans son laboratoire.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) H. House, D. D. Traficante et R. A. Evans, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 348.

(2) (*a*) H. House, W. L. Respess et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3128; (*b*) H. House et W. J. Fischer Jr, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 949.

(3) (*a*) N. T. Luong-Thi et H. Rivière, *Tetrahedron* lett., 1970, p. 1579; (*b*) 1970, p. 1583; (*c*) 1971, p. 587; (*d*) H. Rivière et P. W. Wang, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1944.

(4) J.-F. Normant, *Synthesis*, 1972, p. 63.

(5) J.-C. Damiano et A. Diara, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 441.

(6) H. Gilman, R. J. Jones et L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1630.

(7) (*a*) G. Costa, A. Camus et E. Pauluzzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 86, 1956, p. 997; (*b*) G. Costa, G. de Alti, L. Stefani et G. Boscarato, *Ann. Chim. Roma*, 52, 1962, p. 289.

(8) G. Fabris, *Thèse doctorat d'État*, Trieste, 1965.

(9) J. E. Dubois et M. Boussu, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1101.

(10) J. M. Guss, R. Mason, K. M. Thomas, G. Vankoten et J. C. Noltes, *J. Organometal. chem.*, 40 C, 1972, p. 79.

(11) A. J. Leusink, C. Van Koten et J. C. Noltes, *J. Organometal. chem.*, 56, 1973, p. 379.

(12) H. A. Flaschka, *EDTA titrations*, Pergamon Press, New York, 1959.

(13) Le méthyl cuivre a été préparé par action du nitrate cuivrique anhydre sur le tétraméthyl plomb dans le méthanol (7), puis lavé à l'éther.

A. C. :

*CNR Institut de Chimie,*
*Università degli Studi,*
34127, *Trieste, Italie*;

A. D. :

*Département de Chimie,*
*Laboratoire de Chimie organique-chimie*
*des substances naturelles,*
*Université d'Alger,*
*Faculté des Sciences,*
2, *rue Didouche-Mourad,*
*Alger, Algérie*;

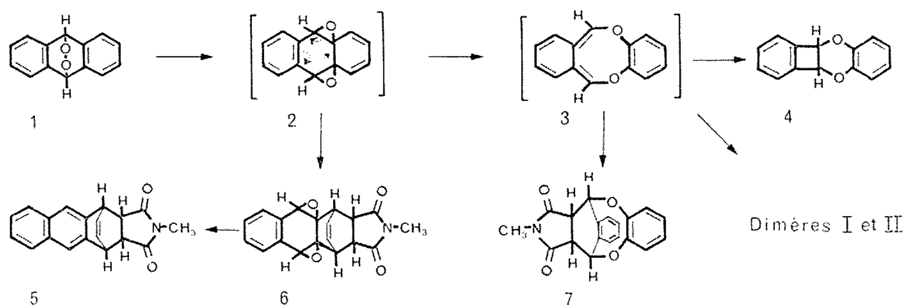
J.-C. D. :

*Département de Chimie,*
*Université d'Oran,*
*Faculté des Sciences,*
BP 16, *la Senia,*
*Oran, Algérie.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation thermique du photo-oxyde d'anthracène. Capture du produit primaire, le diépoxyde en* méso. Note (*) de M. **Jean Rigaudy**, M^me^ **Joële Baranne-Lafont**, MM. **Albert Defoin** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Henri Normant.

La capture du diépoxyde en *méso* **2**, sous forme de produit d'addition **6** avec le *N*-méthyl-maléimide, montre qu'il constitue bien le premier terme de l'évolution thermique du photo-oxyde d'anthracène vers le diéther *o*-quinodiméthanique transitoire **3**, qui conduit ensuite aux dimères ou au diéther **4**. Le produit d'addition **6** fournit par réduction un produit d'addition 1-4 de l'anthracène **5** et l'analyse en RMN ($^{1}$H) apporte diverses précisions sur les structures stériques de **5** et de **6**.

Par chauffage dans divers solvants, le photo-oxyde d'anthracène **1** peut fournir successivement deux dimères, ou bien s'isomériser en un diéther benzocyclobuténique **4** si l'on opère en solution très diluée et à haute température ([1]), et il a été montré que ces deux types de dérivés devaient provenir d'un précurseur commun, le diéther *o*-quinodiméthanique **3**, évoluant par dimérisation ou par cyclisation. L'adjonction de philodiènes, anhydride




maléique ou *N*-méthyl-maléimide, en excès modéré, supprimait en effet les transformations précédentes tandis qu'on isolait, en rendements élevés, des produits d'addition du diéther **3** tels que **7**.

Nous avions supposé que le passage du photo-oxyde **1** au diéther **3** impliquait intermédiairement une isomérisation en un diépoxyde du cycle *méso* **2**, subissant ensuite aisément une double ouverture concertée en son tautomère de valence, le diéther **3**. Nous apportons maintenant la confirmation expérimentale d'un tel processus.

Après un long reflux (16 h), sous azote, d'une solution benzénique de photo-oxyde ($2.10^{-2}$ mole/l) additionnée de *N*-méthyl-maléimide ($2,2.10^{-2}$ mole/l), une chromatographie sur couche mince de silice [« Merck G. F. 254 »; éluant : $CH_2Cl_2$-$Et_2O$ (3 %)] a permis d'isoler, à côté de l'anthraquinone et du produit d'addition **7**, majoritaire, $F_{inst}$ 224-225°, déjà décrit ([1]), une faible quantité d'un nouveau composé, moins élué que les précédents. Ce composé, $C_{19}H_{15}O_4N$, en cristaux incolores, $F_{inst}$ 318-319° (THF) (sublim.), est un produit d'addition 1-4 du diépoxyde en *méso*, de constitution **6**. De plus, ainsi que le montrent les résultats de divers essais, rassemblés dans le tableau I, le pourcentage, modique, en ce nouveau produit d'addition dans le mélange réactionnel s'accroît aux dépens de **7** lorsqu'on augmente la concentration en philodiène, jusqu'à

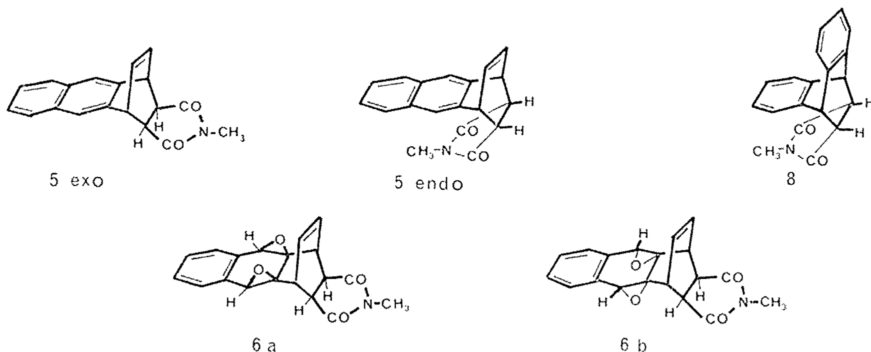
l'inversion en sa faveur quand on utilise dix moles de *N*-méthyl-maléimide pour une de photo-oxyde. Cette observation s'accorde avec le caractère d'intermédiaire du diépoxyde **2** entre le photo-oxyde **1** et le diéther *o*-quinodiméthanique **3**.

TABLEAU I

*Pourcentages des produits d'addition* **6** *et* **7** *isolés par CCM après reflux du photo-oxyde* **1** *en benzène avec des proportions variables de N-méthyl-maléimide* (*NMM*) (durée 16 h)

| Rapports molaires NMM/photo-oxyde | Produit d'addition 6 | Produit d'addition 7 | Anthra-quinone | Rdt global |
|---|---|---|---|---|
| 1,1 | 10 | 76 | 6 | 92 |
| 3 | 26 | 59 | 8 | 93 |
| 10 | 52 | 29 | 8 | 89 |

La constitution **6** du nouveau produit d'addition, conforme aux données de l'analyse centésimale, de la spectrométrie de masse (pic mol. à 321) et de l'infrarouge ($\nu_{CO}$ imide, en « nujol », à 1 705 et 1 780 $cm^{-1}$) a été établie chimiquement par une double désoxygénation réalisée selon [2] par action, à température ambiante, du zinc et du




mélange NaI + KOAc dans l'acide acétique aqueux. Ce traitement conduit de manière pratiquement quantitative à un produit d'addition 1-4 de l'anthracène, **5**, $C_{19}H_{15}O_2N$, $F_{inst}$ 261-262° (THF) (sublim.) ($\nu_{CO}$ imide, en « nujol », à 1 695 et 1 775 $cm^{-1}$), qui se distingue du produit d'addition isomère en 9-10, **8**, résultant de l'addition directe du *N*-méthyl-maléimide [3], par une absorption dans l'ultra-violet nettement naphtalénique [dans $Et_2O$, $\lambda_{max}$ nm (log $\varepsilon$) : 319 (2,16); 314,5 (2,22); 305,5 (2,50); 301,5 (2,39); 285,5 (3,65); 274,5 (3,87); 264,5 (3,87); 255,5 (3,79); 231 (4,92)].

Par chauffage prolongé (10 h) au reflux du DMSO, le produit d'addition 1-4, **5**, fournit essentiellement du produit d'addition 9-10, **8**, (80 %), aux propriétés physiques très semblables ($F_{inst}$ 264-265°, même adsorption sur silice), à côté d'un faible pourcentage d'anthracène, et il est probable que cette transformation procède d'une dissociation du produit d'addition 1-4, en anthracène et philodiène, suivie d'une recombinaison en son isomère 9-10, plus stable.

Les déplacements chimiques observés en RMN ($^1H$) (*voir* tableau II) confirment les constitutions de produits d'addition 1-4 attribuées à **5** et à **6**, en particulier par la présence de signaux correspondant aux H éthyléniques en 2-3. Par ailleurs, ils autorisent

TABLEAU II

*Déplacements chimiques* (δ) *des divers* H ($10^{-6}$) *dans* $CDCl_3$ ($\delta_{TMS} = 0$)

| H situés sur positions | Produit d'addition **5** *exo* | Produit d'addition **6** | Produit d'addition **8** |
|---|---|---|---|
| 1-4 | 4,55 (*m*) | 3,21 (*m*) | |
| 2-3 | 6,53 (*q*) | 6,30 (*q*) | |
| 9-10 | 7,69 (*s*) | 4,04 (*s*) | 4,78 (*t*) |
| Benzo | 7,84-7,26 (AA'BB') | 7,63-7,43 (AA'BB') | 7,42-7,06 (*m*) |
| $N-CH_3$ | 2,96 (*s*) | 2,97 (*s*) | 2,49 (*s*) |
| 11-12 (en α des CO) | 3,06 (*t*) | 3,64 (*t*) | 3,19 (*t*) |

certaines déductions quant à leurs structures stériques. Ainsi, la comparaison des déplacements chimiques des protons des groupes $CH_3-N\langle$ des produits d'addition anthracéniques isomères **5** et **8** suggère que le cycle imide est orienté chez le premier, le produit d'addition 1-4, en position dite « *exo* », telle que l'indique le schéma. On constate en effet que ces protons apparaissent à champ nettement plus faible pour **5** que pour **8** dans lequel ils se trouvent obligatoirement dans le cône de blindage d'un noyau aromatique; si le produit d'addition 1-4 possédait la configuration inverse, **5** *endo*, on s'attendrait au contraire, du fait de l'analogie des dispositions stériques, à des déplacements chimiques voisins pour ces protons.

Pour ce qui est du produit d'addition diépoxydique **6**, on est conduit naturellement à assigner au cycle imide l'orientation « *exo* » car, **5** étant issu de **6**, les motifs bicycliques des deux produits d'addition doivent se trouver dans la même configuration, ce qu'atteste d'ailleurs l'identité des déplacements des groupes $CH_3-N\langle$. Le spectre RMN de **6** rend compte, en outre, de l'existence d'un plan de symétrie dans la molécule et confirme par suite que les deux ponts époxyde sont bien en *syn* l'un de l'autre ainsi qu'on pouvait le prévoir; toutefois il ne permet pas de trancher avec certitude entre les deux configurations **6** *a* et **6** *b* qui diffèrent par les positions relatives des ponts époxyde et du cycle imide.

La démonstration du passage par le diépoxyde **2**, lors de la thermolyse du photo-oxyde d'anthracène, établit l'analogie de comportement qu'on avait pressentie avec les endoperoxydes des diènes 1-3 alicycliques lesquels s'isomérisent très fréquemment par chauffage en diépoxydes ([4]). Le diépoxyde **2**, d'un type très spécial par son caractère d'homologue du diépoxyde *syn* du benzène, doit, comme ce dernier qui s'ouvre en dioxocinne-1,4 ([5]), conduire ensuite au diéther **3**, mais alors qu'en série benzénique on décèle un équilibre, ici, la haute réactivité de **3**, dans les conditions de sa formation, interdit de rechercher l'éventualité d'un tel phénomène.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

([1]) J. RIGAUDY, J. BARANNE-LAFONT, M. MOREAU et NGUYEN KIM CUONG, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1607.
([2]) J. W. CORNFORTH, R. H. CORNFORTH et K. K. MATHEW, *J. Chem. Soc. London*, 1959, p. 112.
([3]) R. LUKES et M. PERGAL, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 27, 1962, p. 1387.
([4]) W. ADAM, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 13, 1974, p. 619.
([5]) H. J. ALTENBACH et E. VOGEL, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 11, 1972, p. 937.

*E. R. A. n°* 170,
*Oxydation chimique et photochimique,*
*Laboratoire de Recherches organiques*
*de l'E. S. P. C. I.,*
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

# TABLES DU TOME 280

JANVIER-FÉVRIER **1975**

## SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

## I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

# II. — AUTEURS

## D

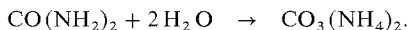
# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## CHIMIE PHYSIQUE. — *Bilan thermique de l'hydrolyse enzymatique de l'urée, à 25°C, en milieu aqueux tamponné.*

Note (*) de Mme **Viviane Bourrelly** et M. **Paul Bourrelly**, transmise par M. Georges Champetier.

Le bilan thermique du système urée-uréase est établi à l'aide des concentrations calculées des espèces ioniques et non ioniques présentes dans la solution aqueuse et des enthalpies de formation et de dissolution de chacune d'entre elles. L'influence mutuelle des ions, la force ionique de la solution et le comportement particulier de l'urée sont convenablement déterminés pour établir les valeurs des constantes d'équilibre effectives des différents systèmes acido-basiques ou autres existants.

Nous avons effectué des mesures microcalorimétriques de l'hydrolyse de l'urée catalysée par l'uréase (urée amidohydrolase, E C 3.5.1.5.), à 25°C, en présence de tampon phosphates [6]. La cinétique de cette hydrolyse a été par ailleurs suivie par conductométrie [[2], [3]]. La réaction peut être schématisée par



$$CO(NH_2)_2 + 2\,H_2O \rightarrow CO_3(NH_4)_2.$$

Pour établir le bilan thermique de cette réaction en milieu tamponné, nous devons d'abord envisager la répartition des différentes espèces ioniques et non ioniques dans la solution.

Conduite du calcul. — Au stade initial, les seuls ions présents dans la solution aqueuse sont ceux du tampon phosphates ($HNa_2PO_4 + H_2KPO_4$) c'est-à-dire les ions provenant des acidités moyenne et faible de l'acide orthophosphorique et les ions alcalins. L'urée, $K_B = 1{,}47.10^{-14}$, et l'enzyme, 0,1 unité/ml [12], n'interviennent pas directement.

Au stade final, en plus des ions précédemment cités et provenant du tampon, on retrouve ceux provenant de l'hydrolyse de l'urée, c'est-à-dire ceux de l'acide carbonique, acide faible et ceux de l'ammoniaque, base faible.

La détermination de la répartition des espèces ioniques et non ioniques est conduite à partir des constantes d'équilibre des différents systèmes acido-basiques en présence dans le solvant et des équations de bilan massique; la mesure du pH initial et final permet l'établissement de l'équation d'électroneutralité vérifiant l'ensemble du système. Les constantes d'équilibre doivent tenir compte de la variation de force ionique de la solution entre l'état initial et l'état final, ainsi que de la constante diélectrique de la solution consécutive à la présence d'urée. Les mesures d'Ellerton [7] et celles de Bower [4] montrent qu'à de faibles concentrations initiales d'urée les coefficients d'activité de l'urée et de l'eau sont très peu modifiés même en présence d'électrolytes. Le milieu tamponné limite par ailleurs les variations des concentrations des ions hydrogène et hydroxyle.

Les chaleurs de dilution et de dépolymérisation de l'urée dans le solvant sont successivement évaluées par

$$\frac{\Delta H}{\Delta m} = -85{,}87 + 12{,}88\,m - 0{,}795\,m^2$$

pour la dilution de l'urée dans l'eau, suivant Gucker ([8]), et

$$h = \frac{\Phi_L}{\varphi - \varphi_{VF}} \frac{1}{1 + 0{,}001\, W_A\, mr}$$

pour la dépolymérisation de l'urée, suivant Stokes ([13]), avec :

$\Delta H$, chaleur de dilution rapportée à $\Delta m$ (en cal.mole$^{-1}$),

$\Delta m$, variation de concentration,

$m$, concentration du soluté (en mole/kg de solvant),

$\Phi_L$, enthalpie molaire apparente de dilution du soluté dans le solvant (en cal.mole$^{-1}$),

$\varphi$, coefficient osmotique molal,

$\varphi_{VF}$, coefficient osmotique d'une solution d'un soluté non associé,

$W_A$, masse moléculaire du solvant,

$r = \overline{V}_B/\overline{V}_A$, où $\overline{V}_A$ et $\overline{V}_B$ sont respectivement les volumes molaires partiels du solvant et du soluté dans la solution,

$h$, chaleur de dépolymérisation (en kcal.mole$^{-1}$).

A partir de

$$\log \gamma = -\frac{A z^2 I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} + CI$$

et la force ionique de la solution $I = \sum_i c_i z_i^2$ nous obtenons les valeurs corrigées des pK en fonction de la force ionique. A et B sont établis en tenant compte de la constante diélectrique du solvant à température donnée, $a$ est un paramètre de taille d'ion, le terme C tient compte des interactions d'ions suivant Guggenheim ([9]).

Il est d'abord nécessaire d'évaluer les concentrations des espèces $NH_4^+$ et $HCO_3^-$, espèces formées prédominantes, afin de pouvoir ensuite déterminer les valeurs exactes des différentes constantes d'équilibre en fonction de la force ionique de la solution.

Par exemple, avec 5 ml d'urée 0,0666 M + 0,5 ml d'uréase 0,1 unité/ml, à 25°C, en milieu tamponné ($HNa_2PO_4$ : 0,2395 M + $H_2KPO_4$ : 0,1030 M), nous obtenons le tableau I

TABLEAU I

| | État initial (force ionique 0,766) | État final (force ionique 0,959) |
|---|---|---|
| $H_3PO_4$, pK = 2,23, pK corrigés....... | 2,18 | 2,18 |
| $H_2PO_4^-$, pK = 7,21, pK corrigés....... | 6,74 | 6,72 |
| $HPO_4^{--}$, pK = 12,32, pK corrigés....... | 11,43 | 11,13 |
| $H_2CO_3$, pK = 6,35, pK corrigés....... | – | 6,31 |
| $HCO_3^-$, pK = 10,33, pK corrigés....... | – | 9,88 |
| $NH_4^+$, pK = 9,24, pK corrigés....... | – | 9,13 |

Dans cet exemple, l'hydrolyse de l'urée à faible concentration est totale.

BILAN THERMIQUE. — Les enthalpies de formation utilisées [([10]), ([14])] ont été choisies en tenant compte de l'état de concentration des espèces ioniques et non ioniques considérées, dans la solution étudiée, celle de l'exemple précédent (tableau II).

TABLEAU II

| $\Delta H_f$, (kcal. mole$^{-1}$) | État initial (pH mesuré 7,11) Fraction molaire | Enthalpie calculée (kcal) | État final (pH mesuré 7,59) Fraction molaire | Enthalpie calculée (kcal) |
|---|---|---|---|---|
| $CO(NH_2)_2$ : − 75,954.. | 0,0666 | −5,059 | 0 | 0 |
| $H_2O$ : − 68,317.. | 0,1307 (*) | −8,934 | 0 | 0 |
| $CO_2$ : − 98,69... | – | – | 0,0036 | − 0,351 |
| $H_2CO_3$ : −167,215.. | – | – | $2.10^{-5}$ | − 0,003 |
| $HCO_3^-$ : −165,18... | – | – | 0,0628 | −10,382 |
| $CO_3^{--}$ : −161,63... | – | – | 0,0003 | − 0,048 |
| $NH_3$ : − 19,32... | – | – | 0,0025 | − 0,049 |
| $NH_4OH$ : − 87,397.. | – | – | 0,0010 | − 0,084 |
| $NH_4^+$ : − 31,74... | – | – | 0,1297 | − 4,116 |
| | | −13,993 | | −15,033 |

(*) Fraction molaire correspondant à l'eau réellement nécessaire à l'ensemble des réactions.

Le bilan fait apparaître une énergie dégagée de 1,040 kcal pour 0,0666 mole d'urée hydrolysée.

Il faut cependant tenir compte du comportement énergétique simultané du tampon (tableau III).

TABLEAU III

| $\Delta H_f$, (kcal. mole$^{-1}$) | État initial (pH mesuré 7,11) Fraction molaire | Enthalpie calculée (kcal) | État final (pH mesuré 7,59) Fraction molaire | Enthalpie calculée (kcal) |
|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ : −307,93....... | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $H_2PO_4^-$ : −311,3........ | 0,1019 | − 31,746 | 0,0432 | − 13,448 |
| $HPO_4^{--}$ : −310,4........ | 0,2405 | − 74,651 | 0,2992 | − 92,878 |
| $PO_4^{---}$ : −306,9........ | $10^{-5}$ | − 0,003 | $4.10^{-5}$ | − 0,013 |
| | | −106,400 | | −106,339 |

La correction à effectuer est faible (−0,61 kcal) et conduit à la valeur 0,989 kcal pour l'hydrolyse de 0,0666 mole d'urée soit 14,85 kcal.mole$^{-1}$.

Cette chaleur n'est pas la chaleur d'hydrolyse vraie de l'urée catalysée par l'uréase mais la résultante globale de l'ensemble des réactions s'effectuant dans le milieu aqueux tamponné.

La correction consécutive aux chaleurs de dilution et de dépolymérisation de l'urée est de l'ordre de $5.10^{-4}$ kcal.mole$^{-1}$ et peut donc être négligée.

La méthode microcalorimétrique utilisée ([5]) élimine les corrections de capacité calorifique; elle conduit pour cet exemple à la valeur 14,36 kcal.m$^{-1}$ en accord avec la valeur

calculée. Bauer [1] obtient 13,52 kcal.mole$^{-1}$ pour l'hydrolyse de l'urée en solution à 0,4 % dans un tampon phosphate (pH = 7,14) à 30°C tandis que Ishii [11], pour une solution $5.10^{-2}$ M, en tampon phosphates (pH = 6,70) à 40°C donne la valeur 14,43 kcal.mole$^{-1}$.

L'intérêt de la détermination directe d'une chaleur de réaction reste cependant entier car l'erreur dépendant de la méthode utilisée (environ 2 %) et dont elle est entâchée apparaît comme faible par rapport à la somme des erreurs possibles consécutives aux évaluations successives intervenant dans l'établissement d'un bilan thermique.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) C. R. Bauer et C. L. Gemmill, *Arch. Biochem.*, 35, 1962, p. 110.
(2) P. Bourrelly et V. Bourrelly-Durand, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 673.
(3) P. Bourrelly, V. Bourrelly et M. de Tournadre, *J. Chim. Phys.*, 66, n$^{os}$ 11-12, 1969, p. 1840.
(4) V. E. Bower et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1524.
(5) E. Calvet, *Microcalorimetry*, McMillan, New York, 1963.
(6) V. Durand, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2232.
(7) H. D. Ellerton et P. J. Dunlop, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 1831.
(8) F. T. Gucker et H. B. Pickard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1464.
(9) E. A. Guggenheim, *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1965.
(10) E. A. Guggenheim, *Elements of Chemical Thermodynamics* (*Royal Institute of Chemistry*, 2nd Edition, 1970).
(11) K. Ishii, *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 29, n° 2, 1960, p. 99.
(12) *Report of the Commission on Enzymes of the International Union of Biochemistry*, Pergamon Press, Londres, 1961, p. 45.
L'activité unité est définie par la quantité d'enzyme nécessaire pour libérer 1 μmole d'ammoniac en 1 mn dans des conditions (température, pH, tampon) déterminées.
(13) R. H. Stokes, *Aust. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2087.
(14) D. D. Wagman et coll., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (*National Bureau of Standards*, Technical Note 270-3, 1968).

*Laboratoire de Chimie générale,*
*Centre scientifique de Saint-Jérôme,*
*rue Henri-Poincaré,*
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique de la déshydratation du dihydrate de nitrate de nickel. Enthalpie de formation du nitrate de nickel anhydre.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic**, **Claude Carel** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'enthalpie de déshydratation du dihydrate de nitrate de nickel en nitrate de nickel anhydre est déduite de mesures calorimétriques des enthalpies de dissolution, soit 35 040 cal. L'entropie correspondante est déduite des mesures des pressions de vapeur d'eau d'équilibre, soit —58,7 gibbs. L'enthalpie de formation du sel anhydre vaut —91,5 kcal/mole. Une comparaison avec des résultats antérieurs souligne la difficulté de préparation du sel anhydre.

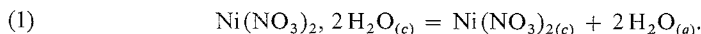
1. Préparation du nitrate de nickel anhydre. — L'une des méthodes de préparation ([1]) consiste à porter le dihydrate sous une pression résiduelle globale de l'ordre de $10^{-3}$ Torr à des températures comprises entre 130 et 210°C. Nous avons réalisé une première série de préparations à 150°C au terme desquelles la perte moyenne de poids valait 16,76 % du poids initial de dihydrate alors que la perte théorique attendue est de 16,47 %. Cet écart s'explique par le départ de vapeurs nitreuses et par la formation, à côté du sel anhydre, d'une faible quantité (3,5 ‰ environ) de nitrate basique de nickel $Ni(NO_3)_2, 2\,Ni(OH)_2$ caractérisé par son insolubilité dans l'eau.

Pour limiter la formation de cette impureté, une seconde série de préparations a été effectuée à la température de 115°C. La perte moyenne de poids observée est alors sensiblement égale à la perte de poids théorique. La valeur de l'enthalpie de dissolution du nitrate de nickel anhydre dans l'eau s'en trouve accrue de plus de 5 %. Les mesures calorimétriques ont été réalisées sur ces dernières préparations. Le nitrate de nickel anhydre de couleur vert jaune ainsi obtenu est extrêmement déliquescent. Il doit être manipulé en l'absence de toute trace d'humidité, à température ordinaire.

2. Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution dans l'eau du nitrate de nickel anhydre. — Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un microcalorimètre Calvet à la température de 25°C, suivant le mode opératoire déjà décrit [([2]), ([3])].

La figure 1 représente les variations de la chaleur intégrale de dissolution dans l'eau du nitrate de nickel anhydre en fonction du rapport du nombre $n_1$ de moles d'eau au nombre $n_2$ de moles de sel dissous. L'extrapolation de cette courbe pour les valeurs infinies de $n_1/n_2$ fournit la valeur de la chaleur intégrale de dissolution à dilution infinie $\Delta H_0^0 = -20\,550$ cal/mole.

3. Enthalpie de déshydratation du dihydrate de nitrate de nickel. Enthalpie de formation du nitrate de nickel anhydre. — On peut déduire du résultat précédent l'enthalpie standard $\Delta H_{2-0}$ de la réaction suivante :



$$(1) \qquad Ni(NO_3)_2, 2\,H_2O_{(c)} = Ni(NO_3)_{2(c)} + 2\,H_2O_{(g)}.$$

En considérant que la dissolution à dilution infinie du dihydrate de nitrate de nickel ou du nitrate de nickel anhydre conduit au même état final, nous obtenons la relation

$$(2) \qquad \Delta H_{2-0} = \Delta H_2^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_v,$$

où $\Delta H_2^0$ ([3]) représente la chaleur intégrale de dissolution à dilution infinie du dihydrate de nitrate de nickel et $\Delta H_v$ l'enthalpie standard de vaporisation de deux moles d'eau.

Le calcul donne pour $\Delta H_{2-0}$ la valeur de 35 040 cal/mole. Connaissant les valeurs des enthalpies standard de formation de l'eau à l'état gazeux et du dihydrate de nitrate de nickel qui valent respectivement −57,796 et −242,1 kcal/mole ([3]), l'enthalpie standard de formation du nitrate de nickel anhydre s'obtient à partir de l'enthalpie de la réaction (1) et vaut $\Delta Hf_0^0 = -91,5$ kcal/mole.

4. ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DE L'ÉQUILIBRE DES NITRATES DE NICKEL DIHYDRATE ET ANHYDRE. — Dans les deux Notes déjà citées, nous avons indiqué la méthode utilisée. La pression de vapeur d'eau imposée dans le cas présent est comprise entre 0,01 et 0,3 Torr. Elle est obtenue simplement en fixant la température du système monovariant formé par de la glace surmontée de sa vapeur saturante ([4]). Un dispositif permettant de maintenir un bloc de glace à température constante dans l'intervalle (−60, −30°C) a donc été adjoint à l'appareillage qui a servi lors des deux précédentes études.

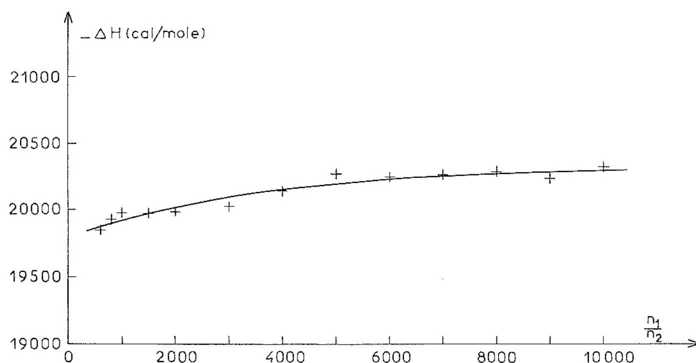


Fig. 1

En raison de son hygroscopicité, le dihydrate de nitrate de nickel soumis à la déshydratation ne peut être manipulé à l'air lors des opérations initiales d'enfournement et de mise en équilibre de la thermobalance. Il a donc été nécessaire de le préparer dans le tube laboratoire même, par déshydratation de tétrahydrate de nitrate de nickel porté par exemple à la température de 60°C et sous une pression de vapeur d'eau de 3 Torr ([3]).

La figure 2 rassemble les résultats expérimentaux dans les coordonnées logarithme décimal de la pression de vapeur d'eau en atmosphère standard, inverse de la température absolue en kelvin. La méthode des moindres carrés permet de déterminer l'équation de régression

$$\log p_{H_2O} = -3\,803,8\,T^{-1} + 6,411\,5,$$

avec un coefficient de corrélation linéaire entre $p_{H_2O}$ et $T^{-1}$ qui vaut 0,9970. L'intervalle de confiance avec lequel cette équation permet de calculer $\log p_{H_2O}$ est de $\pm$ 0,093. Les grandeurs thermodynamiques de référence qui s'en déduisent pour la réaction (1) sont

$$\Delta H_{2-0} = 34\,800 \pm 2\,060 \text{ cal} \qquad \text{et} \qquad \Delta S_{2-0} = 58,7 \pm 5,6 \text{ gibbs},$$

les intervalles de confiance étant donnés au seuil de probabilité de 0,05.

L'accord entre cette valeur de $\Delta H_{2-0}$ et celle qui est déduite des mesures calorimétriques est satisfaisant.

5. DISCUSSION. — Nous avons trouvé une valeur de l'enthalpie standard $\Delta Hf_0^0$ du nitrate de nickel anhydre qui est inférieure à celle qui est donnée par les Tables ([5]), soit

—99,2 kcal/mole, et par Chukurov et coll. ([6]), soit —96,1 ± 0,7 kcal/mole. Cette dernière valeur a été obtenue à partir de la mesure des enthalpies de dissolution dans le diméthylsulfoxyde (ou DMSO) de l'eau, du tétrahydrate de nitrate de nickel et du sel anhydre, dont les valeurs respectives sont —1,27 ± 0,02, —15,1 ± 0,2 et —28,0 ± 0,4 kcal/mole et à partir de l'enthalpie standard de formation du tétrahydrate de nitrate de nickel. Pour

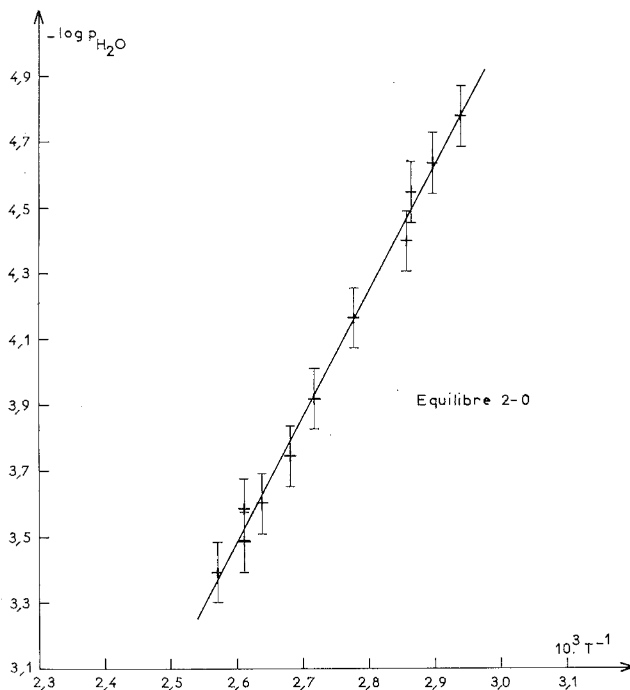


Fig. 2

cette dernière, les auteurs ont obtenu par dissolution dans l'eau, la valeur de —387,3 kcal/mole, qui est en très bon accord avec celle de —387,4 kcal/mole que nous avons publiée ([3]).

Par calorimétrie, nous avons trouvé —33,0 ± 0,3 kcal/mole pour l'enthalpie de dissolution du sel anhydre dans le DMSO. L'écart de 5,0 kcal/mole avec la valeur des auteurs ([6]) pourrait être imputable à la différence des taux d'impuretés, surtout de nitrate basique de nickel, dans les produits étudiés. En effet à partir des données de ces auteurs et de notre valeur de —33,0 kcal/mole, nous obtenons pour $\Delta Hf_0^0$ la valeur de —91,1 kcal/mole qui est alors très proche de celle que nous donnons ici.

Tout laisserait donc à penser que les résultats des auteurs ([6]) concernant le nitrate de nickel anhydre pourraient s'écarter de la valeur la plus probable, non en raison de la qualité des mesures calorimétriques, mais à cause de la présence d'impuretés dont le taux pourrait atteindre 1 %. Nous en conclurons que l'écueil de toute étude physicochimique sur ce sel réside dans sa préparation à l'état pur.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) P. Prost et J. Robin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1097.

(2) J. P. Auffredic, C. Carel et D. Weigel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 5.

(3) J. P. Auffredic, C. Carel et D. Weigel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 303.

(4) *Handbook of Chemistry and Physics*, table D-147, C. R. C., Cleveland, 1971-1972.

(5) *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (*Technical Notes* 270-3 et 4, *Nat. Bur. Stand.*, janvier 1968 et mai 1969).

(6) P. M. Chukurov, S. I. Drakin, M. Kh. Karapet'yants et V. I. Goncharov, *Zh. Fiz. Khim*, 47, (8), 1973, p. 2157.

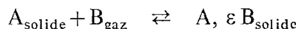
J.-P. A. et C. C. :
*Laboratoire de Cristallochimie*
*anciennement Chimie générale A,*
*U. E. R.* « *S. P. M.* »,
35031 *Rennes Cedex;*

D. W. :
*École Centrale*
*des Arts et Manufactures,*
*Institut de Recherches physiques,*
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Caractères propres aux réactions d'hydratation des tétrachlorures de zirconium et de hafnium : origine thermodynamique des anomalies cinétiques observées*. Note (*) de M. **Bernard Beden** et Mme **Marie-Josèphe Croissant**, présentée par M. Paul Laffitte.

Lors de l'hydratation des sels $MCl_4$ (où M = Zr, Hf), les anomalies cinétiques observées dans les courbes isothermes de la variation de la composition à l'équilibre en fonction de la pression imposée seraient la manifestation des transitions ordre-désordre des réseaux.

INTRODUCTION. — L'identification des particularités remarquables observées lors de l'étude expérimentale comparative des hydratations par la vapeur d'eau des tétrachlorures de zirconium et de hafnium met en évidence certaines relations entre la nature thermodynamique des hydrates formés et l'aspect cinétique des réactions de formation. Plus généralement, les réactions étudiées se rattachent à la classe des réactions hétérogènes binaires diphasées

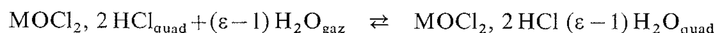


$$A_{solide} + B_{gaz} \rightleftarrows A, \varepsilon B_{solide}$$

ε, nombre de moles de B qu'absorbe une mole de A, *y* dépend simultanément dans un domaine étendu, de la température et de la pression. Pour de tels équilibres, divariants, dont la bibliographie offre d'ailleurs un certain nombre d'exemples, tant en synthèse ([1]) qu'en dissociation [([2]), ([3]), ([4])], la phase solide non stœchiométrique (A, ε B) est de même type cristallin que la phase solide A.

La réaction entre la vapeur d'eau et les tétrachlorures $MCl_4$ (où M = Zr, Hf) conduit bien à de tels équilibres ([5]). Certes, la réaction est plus complexe et nous avons montré qu'aussi bien dans le cas de l'hydratation de $ZrCl_4$ [([6]), ([7])] que dans celui de $HfCl_4$ les molécules d'eau (hormis la première) s'insèrent (ou se substituent) non pas dans le réseau monoclinique $MCl_4$ mais dans le réseau chlorhydrate d'oxychlorure quadratique anhydre $MOCl_2$, 2HCl nouvellement créé par action de la première molécule d'eau sur le tétrachlorure initial. Le réseau quadratique résultant $MOCl_2$, 2HCl, $(\varepsilon-1)H_2O$ se contracte ensuite légèrement en perdant lentement du HCl [([6]), ([7])] pour conduire à l'oxychlorure final non stœchiométrique également quadratique $MOCl_2$, $(\varepsilon-1)$ $H_2O$ avec $1 < \varepsilon < 9$, dont la maille est identique, à une dilatation près, à celle de l'oxychlorure stable bien connu $MOCl_2$, $8H_2O$ [([8]), ([9]), ([10])].

La réaction d'hydratation proprement dite pour les équilibres divariants doit donc s'écrire



$$MOCl_2, 2\,HCl_{quad} + (\varepsilon-1)\,H_2O_{gaz} \rightleftarrows MOCl_2, 2\,HCl\,(\varepsilon-1)\,H_2O_{quad}$$

et appartient bien en conséquence à la classe de réactions hétérogènes binaires diphasées définie plus haut.

1. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Les réactions sont suivies cinétiquement par thermogravimétrie isotherme-isobare à l'aide d'une microbalance de type MacBain construite au laboratoire et fonctionnant sous atmosphère contrôlée de vapeur d'eau au moyen d'un point froid; quelques modifications ont été apportées au montage classique de Lavanant ([11]) de manière à travailler même en présence d'un léger dégagement de HCl ([12]).

2. Résultats expérimentaux. — Nous ne rendrons compte ci-après que d'un certain nombre de constatations typiques effectuées lors des expériences d'hydratation isotherme-isobare de $HfCl_4$ (limitées aux domaines 20-30°C et 0-30 Torr), sachant que les mêmes caractères se retrouvent sur chaque isotherme.

2.1. Sur la figure 1, huit isobares à 21,3°C traduisent les variations ΔM de la masse (ramenée à une mole initiale de $HfCl_4$) en fonction du temps. Selon l'ordre croissant des pressions imposées, on voit que la vitesse initiale augmente tout d'abord comme la

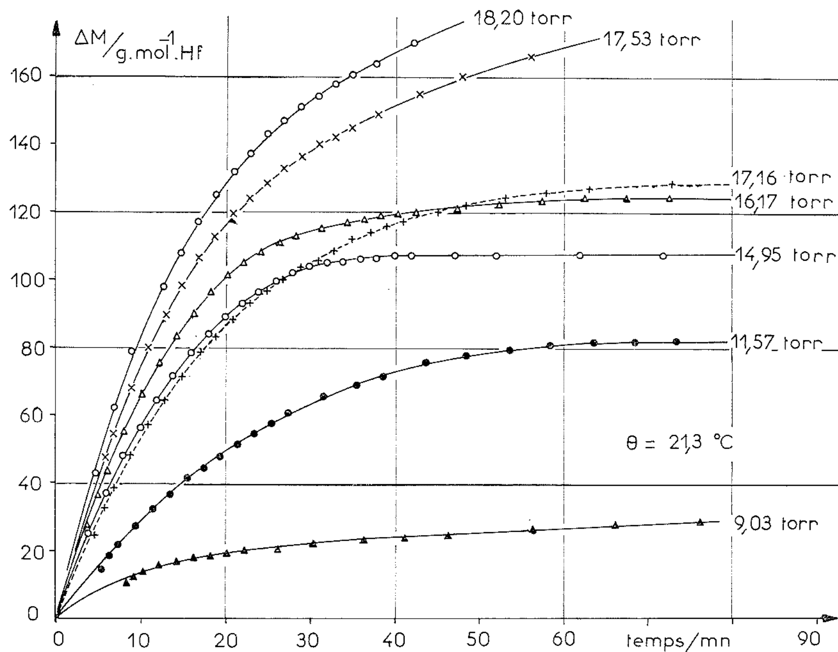



Fig. 1. — Hydratation de $HfCl_4$ par la vapeur d'eau : isobares cinétiques avancement-temps à 21,3°C.

pression jusqu'à l'isobare 16,17 Torr puis que l'isobare 17,16 Torr, marque un net recul (pente à l'origine plus faible) et qu'enfin les pentes initiales, pour des pressions supérieures à 17,16 Torr croissent à nouveau dans le même sens que la pression. Il existe donc une anomalie cinétique d'hydratation que concrétise une influence non monotone de la pression, au contraire de ce que laissent prévoir les concepts théoriques habituels [(13), (14)]. Il y a de plus analogie de comportement avec ce que nous avions observé dans le cas de l'hydratation de $ZrCl_4$ [(5), (6)].

2.2. Les paliers obtenus, au caractère métastable cependant moins marqué que dans le cas des produits de la réaction entre $ZrCl_4$ et $H_2O$ [(5), (6), (15)], traduisent la formation des chlorhydrates d'oxychlorures hydratés du hafnium. Les variations de masse ΔM observées en palier indiquent que la composition à l'équilibre métastable est fonction des deux variables pression température et que $HfCl_4$, tout comme son homologue du zirconium est susceptible de former une infinité d'hydrates avec la vapeur d'eau.

2.3. A cette température ces paliers se poursuivent pendant 50 à 90 mn environ. Après quoi la décomposition du chlorhydrate s'amorce pour conduire à l'oxychlorure non stœchiométrique correspondant. La relative stabilité des chlorhydrates d'oxychlorure de hafnium hydratés intermédiairement obtenus permet donc, contrairement à ceux du zirconium pour lesquels il y avait interférence entre la formation et la décomposition, une estimation gravimétrique directe de leur composition à l'équilibre.

3. INTERPRÉTATION. — 3.1. Si l'on suppose la germination instantanée, l'équilibre d'un grain en cours de réaction résulte d'une concurrence entre les trois composantes interfaciale interne, interfaciale externe et diffusive ([16]); mais, compte tenu de sa « lenteur » respective, une seule (ou deux) des trois composantes peut prévaloir et contrôler la réaction. Ainsi, considérées globalement, les réactions d'hydratation ici étudiées apparaissent comme cinétiquement gouvernées par une loi interfaciale et c'est donc la transformation

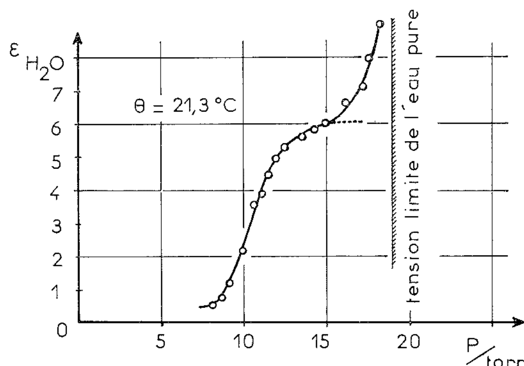



Fig. 2. — Nombre de molécules d'eau fixable à l'équilibre (par mole de $HfCl_4$) en fonction de la pression imposée, pour l'isotherme 21,3°C.

structurale du tétrachlorure initial, monoclinique, en chlorhydrate d'oxychlorure anhydre, quadratique, qui est l'acte modérateur de la propagation du front réactionnel; mais, puisque la diffusion n'est pas expérimentalement régulatrice on peut en outre considérer que la phase nouvellement formée acquiert en arrière du front, et instantanément, sa composition d'équilibre — celle qui est précisément déterminée par les variables P et T.

3.2. L'isotherme d'équilibre (*fig.* 2) des variations de la composition (teneur en eau ε ramenée à une mole de $HfCl_4$) en fonction de la pression montre également une particularité dans l'intervalle 16,2-17,2 Torr puisque l'on y observe un point d'inflexion à tangence quasi horizontale.

L'on rapprochera utilement ce résultat de l'anomalie thermodynamique (palier plus ou moins déformé) que nous avions observé dans le cas de l'hydratation de $ZrCl_4$ et qui coïncidait également avec le même type d'anomalie cinétique [([5]), ([6])].

3.3. Nous avons montré par ailleurs ([7]) que de tels points d'inflexion dans les courbes ε (P) des équilibres divariants étaient révélateurs d'une transition de seconde espèce : c'est donc vraisemblablement la variation du degré d'ordre du réseau qui, perturbant l'équilibre interne au moins d'une manière transitoire, est responsable des anomalies cinétiques observées.

CONCLUSION. — L'étude comparative des cinétiques d'hydratation de $ZrCl_4$ et de $HfCl_4$ nous a permis de préciser un certain nombre de points :

*a.* Ces réactions hétérogènes binaires, tout en étant cinétiquement gouvernées par la composante interfaciale interne (qui implique un changement de phase et l'établissement d'un équilibre monovariant) conduisent néanmoins à la formation d'une infinité de sels hydratés en équilibre divariant avec la vapeur d'eau et appartenant donc nécessairement au même type cristallin (c'est-à-dire à la même phase solide).

L'ambiguïté n'est cependant qu'apparente puisque si la réaction est cinétiquement gouvernée par le changement de structure du réactif initial (qui de tétrachlorure, monoclinique, devient chlorhydrate d'oxychlorure anhydre, quadratique) l'équilibre thermodynamique est fonction, quant à lui, des variables P et T et résulte de l'absorption d'un nombre non stœchiométrique de molécules d'eau dans le réseau quadratique nouvellement formé.

*b.* Il apparaît, dans un domaine très restreint de pressions, une corrélation entre une anomalie d'ordre cinétique (influence non monotone de la pression sur la vitesse initiale de réaction) et un pseudo-palier dans les isothermes composition-pression.

L'hypothèse d'une transition ordre-désordre permet de rendre compte de cette double éventualité.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) G. VALENSI, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 293; *J. Chim. Phys.*, 26, 1929, p. 201.

(2) J. C. MUTIN, J. C. NIEPCE, Y. DUSAUROY et J. PROTAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4498.

(3) M. SOUSTELLE, B. GUILHOT. J. J. GARDET, G. WATELLE-MARION et J. C. MUTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4509.

(4) J. C. MUTIN, J. C. NIEPCE et C. WATELLE-MARION, 25e *réunion internationale de la Société de Chimie Physique*, Dijon, 1974.

(5) B. BEDEN, M. J. CROISSANT et G. VALENSI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 366.

(6) B. BEDEN, A. COINTOT, M. J. CROISSANT et G. VALENSI, 25e *réunion internationale de la Société de Chimie Physique*, Dijon, 1974.

(7) B. BEDEN, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Poitiers, 1974, A. O. 9912.

(8) A. CLEARFIELD et P. A. VAUGHAN, *Acta Cryst.*, 9, 1965, p. 555.

(9) TH. C. W. MAK, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, 3491.

(10) J. P. LANGERON *in* P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, 2e éd., Masson et Cie, Paris, 9, p. 545-551 et 965-966.

(11) F. LAVANANT, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.

(12) B. BEDEN, *J. Thermal Anal.*, 6, 1974, p. 131.

(13) P. BARRET, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1973.

(14) G. BERTRAND, M. LALLEMANT et G. WATELLE-MARION, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1974, p. 1303.

(15) B. BEDEN et A. COINTOT, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 385.

(16) M. BILLY et G. VALENSI, *Proc. CITCE*, Butterworths, London, 6, 1955, p. 371; *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 832.

*Laboratoire de Thermodynamique chimique et Électrochimie,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constante diélectrique d'un liquide pur formé de molécules polaires et douées d'anisotropie de polarisabilité.* Note (*) de M. **Constantino Grosse**, transmise par M. Jean Barriol.

En vue de la détermination de la constante diélectrique du liquide pur, le modèle de la cavité sphérique de Onsager est étendu au cas d'un dipôle permanent ponctuel associé à un tenseur de polarisabilité, ce qui permet d'expliciter le rôle joué par la seule anisotropie de polarisabilité indépendamment de celle de forme. Les formules déjà existantes lient ces anisotropies et conduisent en général à des valeurs surestimées des paramètres de forme. La nouvelle formule proposée explicite l'importance du rôle joué par le tenseur des polarisabilités.

Le comportement des liquides polaires purs est le plus couramment interprété en supposant que les molécules dont ils sont formés sont porteuses de dipôles ponctuels en leur centre et douées d'une polarisabilité isotrope. Le modèle de Onsager a été développé dans le cadre de ces hypothèses. Il a été amélioré de différentes façons pour rendre compte des écarts de comportement dus à de forts moments dipolaires et à des anisotropies caractéristiques de forme et de polarisabilité [([1]), ([5])]. Ces modèles élaborés introduisent à la fois une cavité ellipsoïdale et un tenseur d'anisotropie rendus solidaires par la géométrie de l'ellipsoïde. Comme la contribution de l'anisotropie de polarisabilité est en général beaucoup plus grande que celle de forme, ces modèles conduisent, lors de l'interprétation des données expérimentales, à des valeurs des paramètres de forme qui peuvent être très surestimés.

L'objet de la présente Note est de contribuer à expliciter le rôle joué par la seule anisotropie de polarisabilité et de rechercher une expression de la constante diélectrique $\varepsilon$ en fonction du moment dipolaire et en fonction du tenseur des polarisabilités défini par les polarisabilités $\alpha_1$, $\alpha_2$ et $\alpha_3$ respectivement suivant les axes principaux de la molécule, l'axe noté 1 étant supposé l'axe du dipôle.

On considère donc une cavité sphérique monomoléculaire de rayon $a$, tel que $4\pi Na^3/3 = 1$, où N est le nombre de molécules par unité de volume, au centre de laquelle le moment total $\mathbf{m}$ est ponctuel et se décompose suivant les axes principaux du tenseur des polarisabilités de telle sorte que l'on a

$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\mu} + \underset{r}{\mathrm{S}}\, \mathbf{m}_{ir},$$

où $\boldsymbol{\mu}$ est le moment permanent et les composantes $\mathbf{m}_{ir}$ ($r = 1, 2, 3$) sont les moments induits dont les expressions sont données par

$$\mathbf{m}_{i1} = \alpha_1 \left[\mathbf{C}_1 + f(\boldsymbol{\mu} + \mathbf{m}_{i1})\right]$$

et par

$$\mathbf{m}_{ir} = \alpha_r (\mathbf{C}_r + f\, \mathbf{m}_{ir}), \qquad r = 2, 3,$$

où $\mathbf{C}_1$ et $\mathbf{C}_r$ sont les composantes du champ de cavité :

$$\mathbf{C} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\mathbf{E}$$

et $f$ le coefficient du champ de réaction qui s'exprime en fonction de la constante diélectrique du continu extérieur :

$$f = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{2(\varepsilon-1)}{(2\varepsilon+1)a^3},$$

$\varepsilon_0$ est la constante diélectrique du vide.

Le calcul du moment moyen dans la direction du champ extérieur appliqué est conduit de façon classique en évaluant successivement le couple exercé sur la molécule et son énergie d'orientation [(5), (7)]. Le couple exercé se réduit à :

$$\boldsymbol{\Gamma} = \mathbf{m} \wedge \mathbf{C}.$$

Les composantes du moment dipolaire résultant **m** suivant les trois axes du trièdre lié à la molécule sont :

$$m_1 = \frac{\mu}{1-f\alpha_1} + \frac{\alpha_1}{1-f\alpha_1}\,\mathrm{C}\cos\theta,$$

$$m_2 = \frac{\alpha_2}{1-f\alpha_2}\,\mathrm{C}\sin\theta\sin\psi,$$

$$m_3 = \frac{\alpha_3}{1-f\alpha_3}\,\mathrm{C}\sin\theta\cos\psi,$$

($\varphi$, $\psi$ et $\theta$ sont les trois angles d'Euler repérant la position du trièdre lié à la molécule par rapport à un trièdre fixe dont l'une des directions est celle du champ. Par raison de symétrie, l'angle $\varphi$ n'intervient pas). Le couple étant nul avec $\theta$, quel que soit $\psi$, pour chaque valeur de $\psi$ l'énergie d'orientation vaut :

$$\mathrm{W} = -\int_0^\theta \Gamma(\theta, \psi)\,d\theta,$$

soit

$$\mathrm{W} = -\mathrm{C}\left[\frac{\mu(\cos\theta-1)}{1-f\alpha_1} + \frac{\mathrm{C}}{2}(\cos^2\theta-1)\left(\frac{\alpha_1}{1-f\alpha_1} - \frac{\alpha_2}{1-f\alpha_2}\sin^2\psi - \frac{\alpha_3}{1-f\alpha_3}\cos^2\psi\right)\right].$$

Finalement, le moment moyen suivant la direction du champ, défini conformément à la statistique de Boltzamnn par

$$\langle m \rangle = \langle m_1\cos\theta + m_2\sin\psi\sin\theta + m_3\cos\psi\sin\theta \rangle$$

a pour expression, si l'on néglige les effets de saturation :

$$\langle m \rangle = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}\left[\frac{\mu^2}{3k\mathrm{T}(1-f\alpha_1)^2} + \frac{1}{3}\sum_{r=1}^{3}\frac{\alpha_r}{1-f\alpha_r}\right]\mathrm{E}.$$

Son rapprochement avec la définition de la polarisation électrique :

$$\mathrm{P} = \mathrm{N}\langle m \rangle = \varepsilon_0(\varepsilon-1)\mathrm{E}$$

permet de proposer la nouvelle formule :

$$(1)\qquad \frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{3\varepsilon}=\frac{N}{\varepsilon_0}\left[\frac{\mu^2}{3kT(1-f\alpha_1)^2}+\frac{1}{3}\mathop{\mathrm{S}}_{r=1}^{3}\frac{\alpha_r}{1-f\alpha_r}\right].$$

Cette expression est proche de celle établie par J.-M. Thiébaut, J.-L. Rivail et J. Barriol [4]. Elle s'en distingue par le fait que, s'appuyant sur le modèle sphérique, elle ne lie pas l'anisotropie de la polarisabilité à celle de forme. Les deux formules se réduisent à celle de Onsager dans le cas de l'isotropie.

Aux fréquences élevées ($\varepsilon = \varepsilon_\infty$), la polarisation d'orientation ne contribue plus à la polarisation totale et l'on a

$$(2)\qquad \frac{(\varepsilon_\infty-1)(2\varepsilon_\infty+1)}{3\varepsilon_\infty}=\frac{N}{3\varepsilon_0}\mathop{\mathrm{S}}_{r=1}^{3}\frac{\alpha_r}{1-f_\infty\alpha_r}.$$

En introduisant les écarts relatifs de polarisabilité :

$$\eta_r=\frac{\langle\alpha\rangle-\alpha_r}{\langle\alpha\rangle},$$

où $\langle\alpha\rangle$ est, par définition, solution de l'équation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{N\langle\alpha\rangle}{3\varepsilon_0}=\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2},$$

il vient, au premier ordre en $\eta_r$ :

$$\frac{1}{(1-f\alpha_1)^2}=\frac{1}{(1-f\langle\alpha\rangle)^2}-\frac{2f\langle\alpha\rangle\eta_1}{(1-f\langle\alpha\rangle)^3}$$

et

$$\frac{1}{3}\mathop{\mathrm{S}}_{r}\frac{\alpha_r}{1-f\alpha_r}=\frac{\langle\alpha\rangle}{1-f\langle\alpha\rangle}-\frac{\langle\alpha\rangle\mathop{\mathrm{S}}_{r}\eta_r/3}{(1-f\langle\alpha\rangle)^2}.$$

Dans le cas de l'isotropie, cas où $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=\langle\alpha\rangle$, l'équation (2) est celle de Clausius-Mossotti et sa combinaison avec l'équation (1) conduit à l'expression classique de Onsager.

Dans le cas de l'anisotropie, si l'on pose que $\langle\alpha\rangle$ est la moyenne des polarisabilités :

$$\langle\alpha\rangle=\frac{1}{3}\mathop{\mathrm{S}}_{r}\alpha_r,$$

alors la relation de Clausius-Mossotti reste vraie au second ordre et, au second ordre, la relation de Onsager se trouve modifiée suivant

$$\frac{(\varepsilon-\varepsilon_\infty)(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty+2)^2}=(1-\delta\eta_1)\,\frac{N\mu^2}{9kT\varepsilon_0},$$

$$\delta=\frac{4(\varepsilon-1)(\varepsilon_\infty-1)}{3(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}.$$

Cette formule distingue le rôle joué par la polarisabilité suivant l'axe du dipôle. Ce rôle est loin d'être négligeable puisque, pour un corps moyennement polaire ($\varepsilon = 20, \varepsilon_{\infty} = 2$) : $\delta = 0{,}60$. Cette formule confirme que les moments déterminés par la formule de Onsager non modifiée sont sous-estimés en général ($\eta_1 > 0$), ce qui est habituellement le cas et elle souligne l'importance qu'il y a de déterminer les tenseurs moléculaires de polarisabilité pour le prévision du comportement à l'état liquide.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) T. G. SCHOLTE, *Physica*, 15, 1949, p. 437.

(2) A. D. BUCKINGHAM, *Proc. Roy. Soc.*, 238 A, 1957, p. 235.

(3) P. BORDEWIJK, *Physica*, 47, 1970, p. 596.

(4) J. M. THIEBAUT, J. L. RIVAIL et J. BARRIOL, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, I, 68, 1972, p. 1253; II, 70, 1974, p. 430.

(5) C. J. F. BOTTCHER et coauteurs, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, 1973.

(6) J. BARRIOL, *Les moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

(7) P. BRITO, C. GROSSE et H. MECHETTI, *Rev. Bioquimica, Q. y. F.*, Univ. Nac. Tucuman, rep. Argentina, 1974.

*Instituto de Física,*
*Faculdad de Ciencas Exactas*
*y Tecnologiá,*
*Universidad Nacional de Tucumán,*
*Tucumán,*
*République d'Argentine*

et

*Laboratoire de Chimie Théorique,*
*Université de Nancy I,*
(*E. R. A. n°* 22 *du C. N. R. S.*),
Case officielle 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'une transition de phase dans les cristaux de N-nitrodiméthylamine.* Note (*) de Mme **Madeleine Rey-Lafon** et M. **Robert Lagnier**, présentée par M. Adolphe Pacault.

L'analyse des spectres Raman de la N-nitrodiméthylamine cristallisée en fonction de la température permet de mettre en évidence l'existence d'une phase basse température caractérisée par la présence d'un mode mou. D'autre part, la courbe représentative des mesures de chaleur spécifique entre 4 et 298 K montre une anomalie à 107 K, ce qui confirme les résultats spectroscopiques.

Une étude des vibrations de réseau de cristaux organiques dans lesquels existent de fortes actions intermoléculaires est en cours au laboratoire [(1), (3)]. Dans cette Note, nous discutons l'évolution, en fonction de la température, du spectre Raman de basse fréquence de la N-nitrodiméthylamine cristallisée ainsi que les résultats de mesures de la chaleur spécifique de 4 à 298 K.

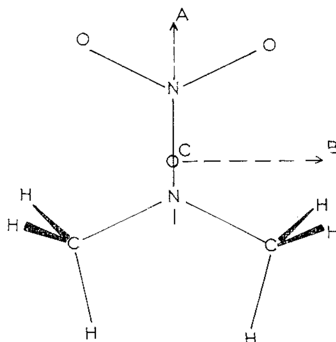



Fig. 1. — Géométrie de la N-nitrodiméthylamine.

A température ambiante la N-nitrodiméthylamine cristallise dans le système monoclinique avec deux molécules par maille. Le groupe d'espace est $P2_1/m$ ($C_{2h}^2$) et le groupe de site $C_s$ [(4), (5)]. D'après le dénombrement dans les types de symétrie du groupe facteur, six modes de réseau, de vecteur d'onde $k = 0$, sont actifs en Raman.

Six bandes sont relevées sur les spectres de diffusion de monocristaux orientés au-dessous de 150 cm$^{-1}$; elles correspondent aux vibrations externes puisque les modes internes ont été situés à des nombres d'ondes plus élevés (6). Le pléochroïsme observé permet de classer les transitions dans les types de symétrie du groupe facteur (tableau).

D'autre part, bien que les propriétés de symétrie du cristal ne permettent pas de considérer les librations et les translations comme indépendantes, on peut distinguer, en première approximation, les vibrations qui mettent plus particulièrement en jeu l'un ou l'autre de ces mouvements. Si l'on suppose, en effet, que les axes de libration et de translation sont confondus avec les axes d'inertie moléculaires, on prévoit que l'effet de la substitution de l'hydrogène par le deutérium doit être beaucoup plus important pour la rotation autour de l'axe A de plus petit moment d'inertie que pour les autres modes externes. Nos résultats expérimentaux permettent alors de situer ce mouvement (tableau). Il n'est pas

possible de s'appuyer sur la mesure des effets isotopiques pour poursuivre l'analyse car ils doivent être de même ordre de grandeur pour les autres rotations et pour les translations. Toutefois, on peut penser que la bande de plus basse fréquence correspond à une rotation, comme pour les autres cristaux constitués de molécules nitrées [(1), (2)]. Enfin, l'axe d'inertie perpendiculaire au plan moléculaire étant parallèle à l'axe monoclinique, l'attribution de la rotation et de la translation par rapport à cet axe est immédiate (tableau). Par contre, il n'est pas possible de distinguer les deux autres translations.

Notons que l'effet de température est très important sur toutes les fréquences externes, en particulier sur la plus basse; ceci indique une forte anharmonicité du potentiel intermoléculaire.

Au-dessous de 100 K, deux nouvelles bandes apparaissent sur le spectre de la poudre, ce qui suggère l'existence d'une structure différente à basse température. La fréquence de l'une de ces bandes est très basse et très sensible à la température puisqu'elle passe

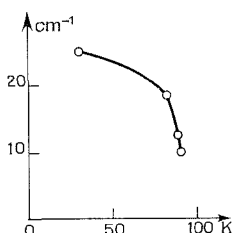



Fig. 2. — Évolution de la fréquence du mode mou en fonction de la température.

de 25 $cm^{-1}$ à 30 K à 13 $cm^{-1}$ à 90 K, puis se perd dans le pied de l'excitatrice (*fig.* 2). Ce comportement caractérise un mode mou associé à une modification du réseau cristallin.

TABLEAU

*Types de symétrie et nombres d'ondes des vibrations de réseau de la* N-*nitrodiméthylamine*

| $A_g$ | | | $B_g$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_{298\,K}^{cm^{-1}}$ | $\nu_{83\,K}^{cm^{-1}}$ | Attribution | $\nu_{298\,K}^{cm^{-1}}$ | $\nu_{83\,K}^{cm^{-1}}$ | Attribution |
| 29,5 | 43,5 | $R_C$ | 64,5 | 82 | $R_A$ |
| ~ 50 | 62 | T | 79 | 93 | $T_C$ ou $R_B$ |
| 63 | 72 | T | 107 | 128,5 | $R_B$ ou $T_C$ |

L'existence d'une transition de phase est confirmée par la mesure de la chaleur spécifique de 4 à 298 K à l'aide d'une méthode directe et continue, en régime adiabatique et dynamique (7) (*fig.* 3). La courbe obtenue présente une nette anomalie à 107 K. Cette discontinuité est, selon toute vraisemblance, liée à l'annulation de la fréquence du mode mou. La température à laquelle le mode mou tend vers une fréquence nulle semble être inférieure à 107 K (*fig.* 2). Un comportement analogue a été observé pour certains cristaux et semble lié à des effets d'anharmonicité (8). L'effet thermique à la transition est très faible, le maximum de chaleur spécifique d'excès étant de 0,75 cal.$deg^{-1}$.$mole^{-1}$ et

conduisant à une entropie de transition de l'ordre de 0,04 cal.deg$^{-1}$.mole$^{-1}$. Ce résultat est comparable à ce qui est observé pour la tétrachloro *p*-benzoquinone [9]; il suggère que la distorsion du réseau à la transition est faible.

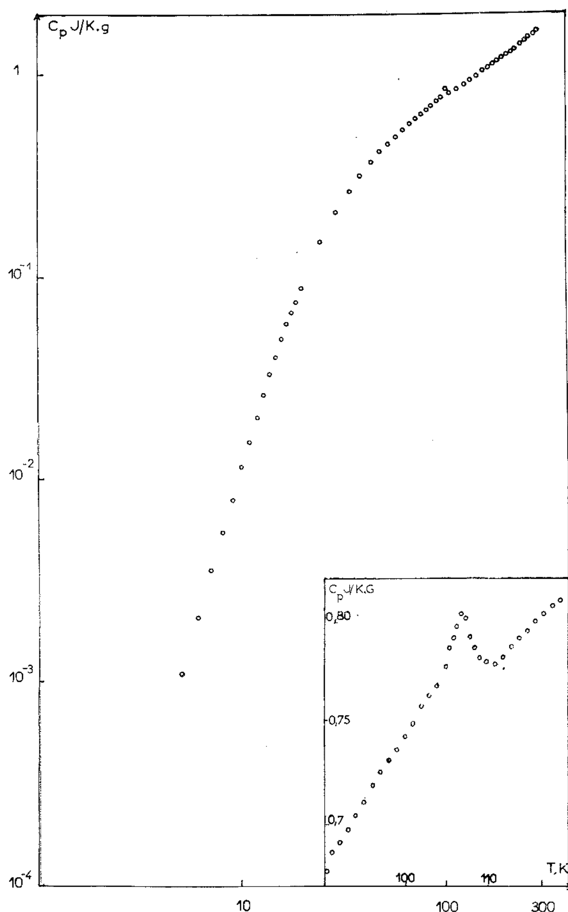



Fig. 3. — Chaleur spécifique de la N-nitrodiméthylamine en fonction de la température.

On peut penser que la forme basse température correspond à un ordre dans lequel les molécules n'ont plus de plan de symétrie. Suivant la théorie de Chihara et coll. [10], leur orientation moyenne varie progressivement quand la température augmente aux dépens d'un accroissement de l'énergie potentielle; celui-ci est compensé par une augmentation de l'entropie due à la variation des fréquences des modes de cristal couplés anharmoniquement au mode mou.

Ces résultats seront discutés à nouveau après la détermination de la structure de la phase basse température actuellement en cours.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) M. REY-LAFON, R. CAVAGNAT, C. TRINQUECOSTE et M. T. FOREL, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1573.
(2) R. CAVAGNAT, M. T. FOREL et M. REY-LAFON, *Comptes rendus*, 273, série B, 1971, p. 658.
(3) M. REY-LAFON et E. BONJOUR, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 24, 1973, p. 191.
(4) W. COSTAIN et C. G. COX, *Nature*, 160, 1947, p. 826.
(5) A. FILHOL, Travaux non publiés.
(6) C. TRINQUECOSTE, M. REY-LAFON et M. T. FOREL, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 813.
(7) R. LAGNIER, *Thèse*, Grenoble, 1971.
(8) R. A. COWLEY, G. J. COOMBS, R. S. KATIYAR, J. F. RYAN et J. F. SCOTT, *J. Phys.*, C 4, 1971, p. L 203.
(9) H. CHIHARA et K. MASUKANE, *J. Chem. Phys.*, 59, 1973, p. 5397.
(10) H. CHIHARA, N. NAKAMURA et M. TACHIKI, *J. Chem. Phys.*, 59, 1973, p. 5387.

M. R.-L. :
*Laboratoire de Spectroscopie infrarouge,*
*associé au C. N. R. S.,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

R. L. :
*Service Basses températures,*
*Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
*Cedex n°* 85,
38000 *Grenoble-Gare.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'électrode à oxygène sur platine en milieu alcalin.* Note (*) de Mme **Martine Appel** et M. **John Appleby**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié la réduction de l'oxygène sur platine en milieu alcalin à l'aide d'une électrode tournante à disque et à anneau. Les étapes limitatives pour la production de $H_2O$ et $H_2O_2$ ont été identifiées par la détermination de la dépendance des processus du pH.

Deux mécanismes ont été proposés pour la réduction de l'oxygène sur électrodes de platine pré-réduites en solution alcaline :

1° Un mécanisme dans lequel la première étape de transfert électronique, qui fait intervenir un produit oxygéné adsorbé, est limitative ([1]).

2° Un mécanisme dans lequel une deuxième étape de transfert électronique est limitative ([2]).

La réduction de l'oxygène est une réaction du premier ordre [([2]), ([3])] ayant une pente de Tafel légèrement inférieure à RT/F pour des solutions ne contenant pas initialement de $H_2O_2$ [([1]), ([3]), ([4])] et ayant une pente d'environ 3 RT/2 F, pour des solutions dans lesquelles du peroxyde d'hydrogène a été ajouté ([2]).

En ce qui concerne le premier mécanisme, la pente de RT/F s'explique par la participation d'une isotherme de Temkin (adsorption de produits de réaction oxygénés et de produits d'oxydation de l'eau) comme en solution acide ([1]). Pour ce mécanisme, la valeur de $(\partial\eta/\partial \text{pH})_i$ est de $-\text{RT}/2\text{ F}$ ([1]).

Pour ce second mécanisme, l'hypothèse de faible recouvrement de Langmuir (ou d'intermédiaire non adsorbé) conduit automatiquement à une pente de Tafel de 3 RT/2 F (avec un facteur de symétrie d'environ 0,5). Une analyse simple montre que les valeurs correspondantes de $(\partial\eta/\partial \text{pH})_i$ sont $-\text{RT}/2\text{ F}$ (facteur de symétrie = 0,5) ou $-3\text{ RT}/2\text{ F}$ suivant que la première étape fait intervenir ou non $OH^-$.

Le présent travail est consacré à l'étude des valeurs expérimentales de $(\partial\eta/\partial \text{pH})_i$ trouvées au moyen d'une électrode tournante disque-anneau, et en même temps à la détermination des vitesses de production de $H_2O_2$ en fonction du pH à 20°C.

Le circuit électrique utilisé comprend un bipotentiostat Tacussel, une électrode disque-anneau ([4]) « Tacussel », une électrode de référence à hydrogène dynamique ([5]) et une contre-électrode de platine. Le facteur géométrique N de l'électrode disque-anneau a été déterminé à l'aide du système $Cu^{2+}/Cu^+$ (N = I anneau/I disque), et confirmé par calcul ([6]).

Des résultats préliminaires ont montré que la forme des courbes est inchangée avec ou sans préélectrolyse (18 h, 30 mA), et que les courants enregistrés sont sensiblement égaux.

En accord avec les résultats de Damjanovic, Genshaw et Bockris ([4]) qui trouvent qu'en solution alcaline (KOH 0, 1 N) la purification électrichimique n'est pas nécessaire, nous avons donc travaillé sur des solutions non préélectrolysées.

Entre chaque série de mesures, il est nécessaire de repolir l'électrode et de replatiner l'anneau [papier émeri fin (1 200), pâte diamant ($\simeq$ 1 μ), feutre doux, rinçages à l'alcool éthylique, à l'eau permutée et avec la solution de travail] et de lui faire subir un traitement préliminaire toujours identique [six cycles d'activation alternés de polarisation anodique

et cathodique de 0 à +1,7 V/EH puis polarisation pendant 2 mn à 0 V/EH [7]]. Nous avons constaté que dans le cas d'une polarisation anodique (+1,2 V/EH) l'électrode présente une diminution d'activité due à la formation d'une couche d'oxydes superficiels [4].

Pour différentes valeurs de pH nous avons enregistré les courbes $I_D = f(\eta_D)$ et $I_A = f(\eta_D)$. Deux catégories de solutions ont été étudiées :

- solutions de KOH carbonatées (pH = 11,80; 12,60; 13,30 et 13,90);
- solutions de KOH sulfatées (pH = 12,10; 13,05 et 13,90).

Dans les deux cas, la concentration en $K^+$ a été maintenue constante et égale à N.

Un exemple des courbes enregistrées (KOH N) est donné par la figure 1. Ces courbes sont en bon accord avec celles trouvées par Müller et Nekrasov [8].

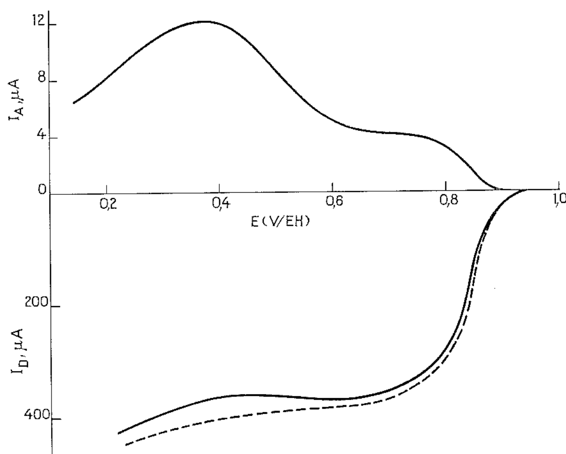



Fig. 1. — Courants de disque ($I_D$) et d'anneau ($I_A$) en fonction du potentiel du disque ($E_D$).
(KOH N, Vitesse de rotation : 3 000 tr/mn : vitesse de balayage : 100 mV/mn).

Pour rendre compte de l'activité de l'électrode, nous avons représenté les variations du potentiel de demi-vague en fonction du pH (*fig.* 2).

D'après ces résultats, il apparaît que :

- $(\partial\eta/\partial \text{pH})_i$ est constant;
- l'activité est sensiblement égale pour les milieux KOH, $K_2CO_3$ et $K_2SO_4$ à $K^+$ constant.

$I_D$ correspond à la réduction de $O_2$ (processus à $4e^-$ et $2e^-$) et $I_A$ correspond à la réoxydation de $HO_2^-$ (processus à $2e^-$), soit

$$\frac{I_{2e^-}}{I_{4e^-}} = \frac{I_A}{N I_D - I_A}.$$

Cette expression représente la quantité d'eau oxygénée formée par rapport à la quantité d'eau formée. La production d'eau oxygénée augmente en fonction du pH. Si l'on trace, pour un potentiel donné (région de diffusion) $\log(I_{2e^-}/I_{4e^-})$ en fonction de pH, on obtient une droite (*fig.* 3).

Puisque $I_{4e^-}$ est pratiquement indépendant du pH ($I_D$ pour sa plus grande partie est dû à $I_{4e^-}$), l'expression $\log(I_{2e^-}/I_{4e^-})$ est donc sensiblement proportionnelle à la vitesse de l'étape à $2e^-$.

Dans la région de stabilité de $HO_2^-$ [pH > 11,63 (9)], on observe que ($\partial \log I_{2e^-}/\partial$ pH) est égal à −0,5.

La valeur de $(\partial\eta/\partial \text{pH})_i$ déterminée pour la réaction principale ($4e^-$) ne correspond à aucun des deux mécanismes suggérés précédemment. De plus, il est évident que $(\partial\eta/\partial \text{pH})_i$ pour la réaction secondaire ($2e^-$) n'est pas indépendante du pH.

Il est cependant logique de supposer que les deux processus ont la même étape initiale (en faisant l'hypothèse que dans les deux cas, la première étape n'est pas limitative).

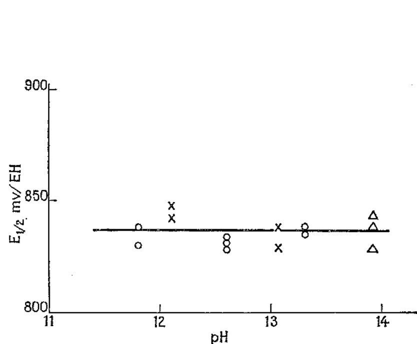


Fig. 2

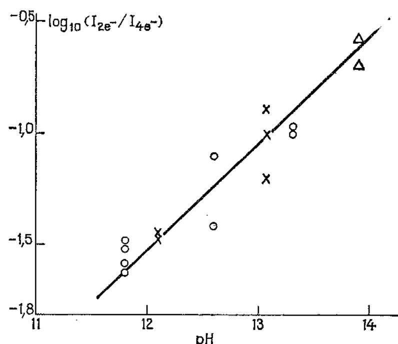


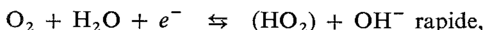
Fig. 3

Fig. 2. — Variation du potentiel de demi-vague en fonction du pH :
○ KOH + $K_2CO_3$; × KOH + $K_2SO_4$; △ KOH.

Fig. 3. — $\log(I_{2e^-}/I_{4e^-}) = f(\text{pH})$ ($\eta_D$ = 400 mV/EH).
Les symboles de la figure 2 correspondent également aux symboles des solutions utilisées.

Pour le processus à quatre électrons, la pente de Tafel généralement observée est légèrement inférieure à RT/F [(1), (3), (4)]. Ceci suggère qu'après un transfert initial de charge, une étape chimique est limitative dans les conditions de Langmuir (ou sans adsorption) [(1), (7)] étant donné que la dépendance observée du pH n'est pas celle prévue par le mécanisme de Damjanovic (1).

Si on suppose la réaction suivante :



$$O_2 + H_2O + e^- \leftrightarrows (HO_2) + OH^- \text{ rapide,}$$

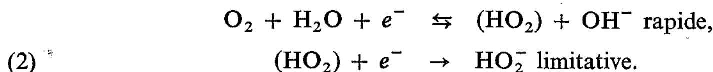


$$HO_2 \rightarrow OH + O, \quad (1)$$

$\partial\eta/\partial \log i$ est égal à RT/F et $\partial\eta/\partial$ pH = 0.

Ces derniers résultats sont en accord avec nos mesures. Nous avons remarqué que dans le cas où la surface du disque n'est pas rigoureusement bien polie et activée, les résultats obtenus sont différents et comparables à ceux trouvés par Damjanovic (1).

Pour le processus à deux électrons, nos résultats sont en accord avec le mécanisme suivant :



$$O_2 + H_2O + e^- \leftrightarrows (HO_2) + OH^- \text{ rapide,}$$

$$(2) \qquad (HO_2) + e^- \rightarrow HO_2^- \text{ limitative.}$$

Il est possible d'envisager qu'il y a compétition entre les deux étapes limitatives qui ont des vitesses différentes d'environ un ordre de grandeur dans les conditions des mesures.

Pour la réaction (2) la pente de Tafel (conditions de Langmuir ou de non adsorption) serait égale à 3 RT/2 F (2) avec un facteur de symétrie de 0,5 et ainsi la pente *apparente* du processus global serait quelque peu inférieure à RT/F, ce qui est en accord avec les résultats de Damjanovic (1).

L'équation cinétique de la réaction (2) peut s'écrire (sur une échelle par rapport à une électrode oxygène réversible) :

$$i = 2\,F\,k'\,[OH^-]^{0,5} \exp(-3\,F\,\eta/2\,RT),$$

équation en accord avec nos mesures.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) A. Damjanovic et V. Brusic, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 615.
(2) R. J. Bowen et H. B. Urbach, *J. Chem. Physics*, 49, 1968, p. 1206.
(3) A. Damjanovic et M. A. Genshaw, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 1281.
(4) A. Damjanovic, M. A. Genshaw et J. O'M. Bokris, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 1107.
(5) J. Giner, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 376.
(6) V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Inc. Eaglewood Cliffs, New Jersey, 1962, p. 327 ; W. J. Albery et S. Bruckenstein, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1946.
(7) A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 328.
(8) L. N. Nekrasov et L. Müller, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 149, 1963, p. 1107 et *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1015.
(9) M. Pourbaix, *Atlas d'Équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 107.

*Laboratoire d'Électrochimie du C. N. A. M.,*
*2, rue Conté,*
*75003 Paris*

et

*Laboratoires de Marcoussis,*
*91460 Marcoussis.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la fragilisation du fer pur par le sélénium et le tellure.* Note (*) de MM. **Claude Pichard, Jean Rieu** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence du sélénium et du tellure sur la fragilité intergranulaire d'un fer de haute pureté a été mise en évidence et comparée à celle du soufre au moyen d'essais de résilience suivis d'examens des surfaces de rupture. Les phénomènes observés sont provoqués par une ségrégation aux joints de grains du sélénium ou du tellure. Cette ségrégation a pu être mesurée directement par la méthode de rétrodiffusion élastique d'ions accélérés.

Des études antérieures ([1]) ont montré l'influence considérable de petites additions de soufre sur la fragilité intergranulaire d'un fer de haute pureté préparé dans notre laboratoire ([2]). Nous avons cherché si les éléments de la même famille, sélénium et tellure, avaient un effet similaire.

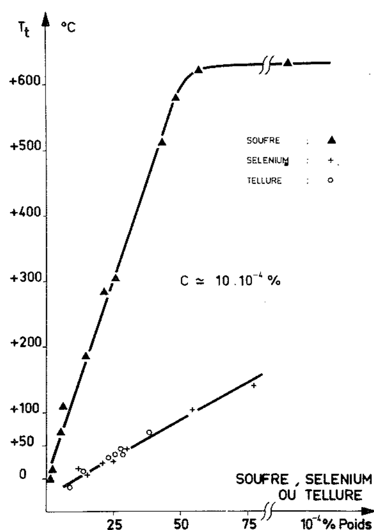


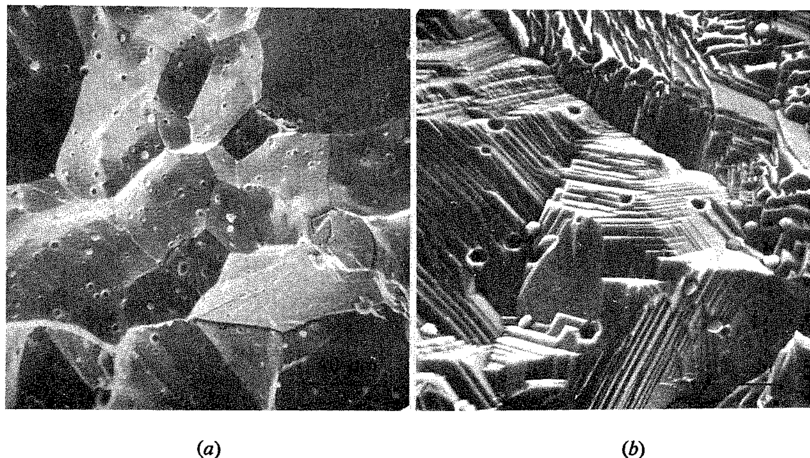

Fig. 1. — Influence du soufre, du sélénium et du tellure sur la température de transition du fer purifié.

Nos alliages, élaborés à l'air, ont une teneur en oxygène constante et voisine de 0,2 %. La teneur en carbone est également maintenue constante à $10.10^{-4}$ %. (Les compositions sont données en pourcentages pondéraux.)

Pour chaque alliage une courbe de transition de la résilience a été tracée à partir d'éprouvettes Charpy, avec entaille en U, normalisées. La température de transition est définie comme étant la température correspondant à la demi-résilience maximale. Toutes les éprouvettes ont subi un même traitement thermique de référence : maintien de 3 h

à 800°C, sous atmosphère contrôlée, arrêté par trempe à l'eau. La taille du grain est constante : 400 grains par millimètre carré.

La figure 1 montre l'évolution de la température de transition du fer purifié en fonction des teneurs en soufre, sélénium et tellure. On constate que, comme pour les additions de soufre, la température de transition augmente à peu près linéairement avec la teneur en sélénium ou en tellure, mais de manière moins prononcée. Ainsi, la température de transition augmente de 60°C lorsque la teneur en sélénuim ou en tellure passe de 10 à $30.10^{-4}$ %, alors qu'elle s'élève d'environ 200°C pour une même variation de la teneur en soufre.



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Ruptures fragiles intergranulaires dans des fers purifiés contenant respectivement :
(*a*) $70.10^{-4}$ % de sélénium, (*b*) $50.10^{-4}$ % de tellure
(Microscopie électronique à balayage.)

Dans tous les cas, l'élévation de la température de transition est associée à une augmentation de la proportion de ruptures intergranulaires. La rupture fragile du fer purifié élaboré à l'air, sans additions, est essentiellement à clivages. Lorsque la teneur en sélénium ou en tellure croît, les ruptures à clivages sont progressivement remplacées par des ruptures intergranulaires. Ainsi, la rupture fragile devient totalement intergranulaire pour $90.10^{-4}$ % de sélénium ou $50.10^{-4}$ % de tellure, alors qu'il suffit de $25.10^{-4}$ % de soufre pour obtenir le même résultat.

Comme dans le cas du fer électrolytique ([1]), la courbe relative au soufre est limitée par un palier. Il n'est pas possible d'observer un tel palier avec le sélénium ou le tellure car, pour des teneurs supérieures à $80.10^{-4}$ % de sélénium ou $35.10^{-4}$ % de tellure, la résilience est pratiquement nulle à toute température et il devient impossible de définir une température de transition. Dans ce cas, la rupture est toujours intergranulaire, même à température élevée.

Afin de préciser le mécanisme de fragilisation des joints de grains, les surfaces de rupture intergranulaires ont été observées au microscope électronique à balayage.

En premier lieu, aucune autre phase et aucun précipité de sulfure, séléniure ou tellurure n'ont été révélés. Seules sont présentes de grosses inclusions d'oxyde (*fig.* 2) qui ne sont pas à l'origine de la fragilité intergranulaire. En effet, elles ne sont pas spécifiquement localisées aux joints. De plus, elles existent, avec la même répartition dans un fer pur élaboré à l'air qui ne présente pas de fragilité intergranulaire.

En second lieu, deux faciès de rupture intergranulaire ont été observés. Les joints fragilisés par les additions de soufre ou de sélénium (*fig.* 2 *a*) ont l'aspect lisse habituel des joints de ferrite [(3), (4)]. Les joints fragilisés par le tellure ont, pour les teneurs supérieures à $30.10^{-4}$ %, un aspect facetté et sont formés d'une succession de marches de l'ordre du micron comme dans certains matériaux fragilisés par des ségrégations intergranulaires modifiant l'énergie des joints (5).

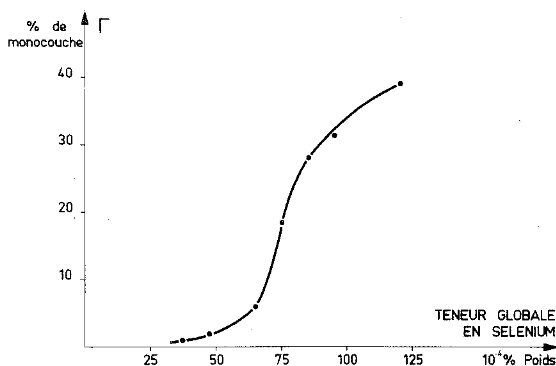



Fig. 3. — Ségrégation intergranulaire du sélénium en fonction de la teneur globale dans le fer.

Pour confirmer cette hypothèse de ségrégations intergranulaires, nous avons cherché à les mettre en évidence et à les mesurer directement. L'existence de ségrégations intergranulaires de soufre a été récemment confirmée par spectroscopie Auger [(6), (7), (8)]. Nous avons, pour notre part, mis au point un réactif chimique qui permet de montrer semi-quantitativement ces ségrégations (9). Pour mesurer les ségrégations de sélénium et de tellure, nous avons utilisé la méthode de rétrodiffusion élastique d'ions accélérés (10).

La figure 3 est relative aux ségrégations intergranulaires de sélénium mesurées par cette méthode sur des surfaces de rupture intergranulaires. La quantité de sélénium Γ ségrégée aux joints de grains est exprimée conventionnellement en pourcentage atomique ramené à une monocouche de fer. On constate que Γ augmente avec la teneur globale en sélénium. Ce résultat met en évidence la corrélation qui existe entre la température de transition et la ségrégation intergranulaire.

La figure 3 montre, en outre, que pour des teneurs supérieures à $100.10^{-4}$ % de sélénium, la ségrégation tend vers une limite qui pourrait correspondre à la saturation des joints.

Dans le cas du fer fragilisé par le tellure, les résultats sont qualitativement les mêmes et la corrélation entre la fragilité intergranulaire et la ségrégation du tellure aux joints est identique.

*En conclusion*, nos essais montrent que, dans un fer purifié, l'addition de faibles quantités de sélénium ou de tellure conduit à une fragilisation des joints comparable à celle qui est provoquée par le soufre. La fragilité observée est due à une ségrégation intergranulaire de ces éléments qui a pu être mesurée directement.

Nous préciserons ultérieurement le rôle des autres paramètres de la fragilité du fer : teneur en oxygène, en azote, en carbone, traitements thermiques et vitesse de déformation.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) P. Jolly et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1670.
(2) J. M. Duranseaud, F. Gayte, G. Odin et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 469.
(3) J. R. Rellick et C. J. Mc Mahon Jr, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 929.
(4) E. A. Almond, D. H. Timbres et J. D. Embury, *Phil. Mag.*, 23, 1971, p. 971.
(5) G. Henry, J. Plateau, X. Waché, M. Gerber, I. Behar et C. Crussard, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 417.
(6) E. D. Hondros et M. P. Seah, *Scripta Met.*, 6, 1972, p. 1007.
(7) P. V. Rabasubramania et D. F. Stein, *Met. Trans.*, 4, 1973, p. 1735.
(8) B. D. Powell, H. J. Westwood, D. M. R. Taplin et H. Mykura, *Met. Trans.*, 4, 1973, p. 2357.
(9) C. Pichard, J. Rieu et C. Goux *Metallography*, 8, 1975, p. 245.
(10) M. Guttmann, P. R. Krahe, F. Abel, M. Bruneaux et C. Cohen, *Scripta Met.*, 7, 1973, p. 93.

*École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,*
*Département de Métallurgie,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline de la phase AuCuIII.* Note (*) de MM. **Michel Dirand**, **Alain Courtois**, **Jean Hertz** et **Jean Protas**, présentée par M. Georges Chaudron.

La phase AuCuIII est obtenue par traitement thermique de l'alliage $Au_{0,50}Cu_{0,45}Ga_{0,05}$. Elle est étudiée par la méthode de diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans le système orthorhombique, avec des paramètres réticulaires $a = 8,92$, $b = 4,56$ et $c = 2,83$ Å. Le groupe spatial est P *b a m*. La structure cristalline est déterminée à partir des données de diffraction de poudre, sur le modèle de $CuAu_2Zn$. Lindice final de corrélation $R = \sum | I_0 - I_c | / \sum I_0 |$ est de 0,12, lorsque les atomes de gallium et de cuivre se trouvent dans les mêmes sites. Le composé présente une déformation ordonnée de la structure hexagonale compacte.

La phase AuCuIII apparait dans les alliages $Au_{50}Cu_{50-x}Ga_x$ pour des teneurs en gallium supérieures à 2 at % [(1), (2)]. La recherche des paramètres cristallins et du groupe spatial nous a conduit à étudier l'alliage $Au_{50}Cu_{45}Ga_5$, recuit quinze jours à 250°C. La phase AuCuIII cristallise alors dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 8,92$ Å, $b = 4,56$ Å et $c = 2,83$ Å; son groupe spatial est P b *a m* (n° 55 des *Tables internationales de Cristallographie*) [(3), (4)].

L'examen des clichés de poudre aux rayons X, l'analogie de maille cristalline et du groupe spatial avec la phase $CuAu_2Zn$ (5) nous a conduit a supposer l'existence d'une isotypie entre ces phases.

Les intensités des réflexions sont mesurées par planimétrie graphique à partir de diffractogrammes réalisés sur appareil CGR theta 60 (montage par reflexion, Co $K_\alpha$). La répétition des mesures sur plusieurs diffractogrammes, obtenus avec diverses sensibilités, permet d'évaluer la dispersion à 5% sur les raies les plus faibles et à moins de 0,5% sur les plus fortes.

TABLEAU I

| | α | β |
|---|---|---|
| Hypothèse n° 1............ | 5 % Ga + 45 % Au | 45 % Cu + 5 % Au |
| Hypothèse n° 2............ | 50 % Au | 45 % Cu + 5 % Ga |

A partir de la structure de la phase $CuAu_2Zn$ nous avons envisagé deux hypothèses explicitées dans le tableau I. Nous appelons α les sites *x*, *y*, 0 (4 g du groupe P *b a m*)[8] et β les sites *x*, *y*, 1/2 (4 *h* du groupe P *b a m*) (8). Au départ nous utilisons les coordonnées des positions atomiques données par Wilkens et Schubert (5) pour l'alliage $Cu_{30}Au_{50}Zn_{20}$ transposées à notre maille :

$$x(\alpha) = 0,136, \quad y(\alpha) = 3/16, \quad z(\alpha) = 0,$$

$$x(\beta) = 0,114, \quad y(\beta) = 11/16, \quad z(\beta) = 1/2.$$

Le coefficient d'agitation thermique général et isotrope a été évalué à partir de la valeur donnée par Gantois (6) pour le binaire ordonné AuCuI de structure $LI_0$ ($B = 1, 2$ Å$^2$).

Les facteurs de diffusion atomique du cuivre et du gallium étant très voisins nous n'avons pas distingué les deux espèces chimiques.

Les positions atomiques citées plus haut nous ont permis de calculer les intensités corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation dans les deux hypothèses. L'accord obtenu entre expérience et calcul est estimé par le facteur résiduel $R = \sum |I_0 - I_c| / \sum I_0$ où $I_0$ et $I_c$ désignent les intensités observées et calculées pour les diverses réflexions. Lorsqu'il y a chevauchement de raies de diffraction, nous traitons globalement la somme des intensités. Ce calcul préliminaire conduit aux accords indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

| | $R_{initial}$ | $R_{final}$ |
|---|---|---|
| Hypothèse n° 1 | 0,26 | 0,20 |
| Hypothèse n° 2 | 0,17 | 0,12 |

TABLEAU III

| | $x/a$ | $y/b$ | $z/c$ |
|---|---|---|---|
| Site α (Au) | 0,141 | 1,083 | 0 |
| Site β (Cu + Ga) | 0,101 | 0,662 | 1/2 |

Les coordonnées atomiques sont alors affinées par une méthode (7) de moindres carrés, appliquée aux diagrammes de poudre. Les accords après affinement apparaissent au tableau II. L'hypothèse à retenir est la seconde. Le coefficient d'agitation thermique général et isotrope s'est stabilisé à 1,36 Å², au cours de l'affinement. Le tableau II donne les valeurs des coordonnées atomiques finales et le tableau IV celles des intensités observées et calculées pour ces positions.

TABLEAU IV

| $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | h k l | $I_{obs}$ | $I_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4,46 | 4,460 | 2 0 0 | 1 | 1 |
| 4,05 | 4,061 | 1 1 0 | 6 | 3 |
| 3,18 | 3,189 | 2 1 0 | 48 | 45 |
| 2,83 | 2,831 | 0 0 1 | 14 | 18 |
| 2,49 | 2,491 | 3 1 0 | 5 | 6 |
| 2,39 | 2,390 | 2 0 1 | 3 | 5 |
| 2,32 | 2,322 | 1 1 1 | 14 | 17 |
| 2,26 | 2,281 | 0 2 0 | 54 | 49 |
| 2,23 | 2,229 | 4 0 0 | | |
| 2,19 | 2,210 | 1 2 0 | 27 | 25 |
| 2,12 | 2,117 | 2 1 1 | 100 | 106 |
| 2,00 | 2,031 | 2 2 0 | 9 | 9 |
| | 2,003 | 4 1 0 | | |
| 1,87 | 1,870 | 3 1 1 | 9 | 9 |
| 1,80 | 1,810 | 3 2 0 | 7 | 9 |
| 1,77 | 1,776 | 0 2 1 | 13 | 14 |
| 1,74 | 1,752 | 4 0 1 | | |
| 1,73 | 1,742 | 1 2 1 | 6 | 6 |

| $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | h k l | $I_{obs}$ | $I_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| – | 1,661 | 5 1 0 | 0 | ε |
| 1,64 | 1,650 | 2 2 1 | 2 | 2 |
| 1,64 | 1,635 | 4 1 1 | | |
| 1,59 | 1,594 | 4 2 0 | 15 | 8 |
| 1,52 | 1,525 | 3 2 1 | 1 | ε |
| 1,49 | 1,499 | 1 3 0 | 3 | 2 |
| | 1,486 | 6 0 0 | | |
| 1,43 | 1,439 | 2 3 0 | 25 | 24 |
| | 1,433 | 5 1 1 | | |
| 1,42 | 1,415 | 0 0 2 | | |
| 1,41 | 1,413 | 6 1 0 | | |
| 1,40 | 1,405 | 5 2 0 | | |
| 1,39 | 1,389 | 4 2 1 | | |
| 1,35 | 1,353 | 3 3 0 | 55 | 46 |
| | 1,349 | 2 0 2 | | |
| 1,33 | 1,336 | 1 1 2 | 19 | 17 |
| 1,32 | 1,324 | 1 3 1 | | |
| 1,32 | 1,316 | 6 0 1 | | |

La structure de la maille AuCuIII rappelle la maille pseudo-hexagonale compacte B 19 dont l'empilement est de type AB, AB, .... Mais chaque rangée perpendiculaire aux couches compactes se dédouble, dans la structure AuCuIII, en deux rangées d'atomes,

décallées dans la direction $\vec{b}$ de P *b a m*, ce qui double la période d'empilement : ..., ABA'B', ABA'B', ....

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) J. Hertz, *Thèse*, Nancy, 1967.

(2) J. Hertz, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 81.

(3) M. Dirand, *Thèse de Spécialités*, Nancy, 1972.

(4) M. Dirand, L. Rimlinger et J. Hertz, *Mem. Sc. Rev. Metal.*, 69, n° 12, 1972.

(5) M. Wilkens et K. Schubert, *Z. Metallkunde*, 49, 1958, p. 644.

(6) M. Gantois, *Thèse*, Nancy, 1966.

(7) A. Courtois et J. Protas, *Recueil de programmes cristallographiques*, 1973, Publication interne du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy I.

(8) | | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 4 *g*.......... | $x, y, 0$ | $x, \bar{y}, 0$ | $1/2 + x\ 1/2 - y, 0,$ | $1/2 - x, 1/2 + y, 0$ |
| 4 *h*.......... | $x, y, 1/2$ | $\bar{x}, \bar{y}, 1/2$ | $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2$ | $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2$ |

M. D. et J. H. :
*Laboratoire de Thermodynamique métallurgique,*
*Université de Nancy I,*
L.A. n° 159
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex*;

A. C. et J. P. :
*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,*
*E. R. A. n°* 162,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des espèces chlorées du* $Mo^V$ *dans l'acide acétique.* Note (*) de M. **Patrick Mouron**, présentée par M. Gaston Charlot.

Des composés chlorés correspondant à des rapports $Cl/Mo^V = 2$, 3 et 5 ont été mis en évidence. Des complexes moins chlorés ne peuvent pas être obtenus quantitativement. En milieu acide le sel de Klason se forme comme en solution aqueuse ($Cl/Mo^V = 5$); à des acidités intermédiaires apparaît un nouveau composé. Ces différents complexes ont des formes de condensations différentes suivant l'acidité ou la concentration en $Mo^V$.

En solution aqueuse plusieurs formules de composés chlorés ont été proposées correspondant à des rapports $Cl/Mo^V = 1$, 3, 4 et 5 [(1) à (6)]. La difficulté de déterminer ce rapport venait du grand excès de HCl nécessaire à la formation des complexes successifs. L'utilisation de l'acide acétique comme solvant permet d'éliminer cette difficulté. $Mo^V$ est préparé selon une méthode déjà décrite (7). Des complexes chlorés différents se forment en faisant varier la concentration en chlorure, l'acidité ou la dilution. L'élimination de l'eau (pouvant être introduite dans les solutions) par l'anhydride acétique, ne modifiant pas les spectres, a été abandonnée aux fortes acidités.

DOSAGES POTENTIOMÉTRIQUES. — Pour déterminer la zone d'acidité où se forment les complexes chlorés, le $Mo^V$ en milieu basique est titré par HCl. Un saut de potentiel important indique la neutralisation de l'acétate; des irrégularités montrant la formation des complexes chlorés n'apparaissent qu'ensuite. Au cours du titrage la solution orangée s'éclaircit après la neutralisation de l'acétate et devient verte.

Des cristaux de $Mo^V$ mis en solution dans l'acide acétique pur sont titrés par $Cl^-$ (solution acétique de $MgCl_2$). La courbe est très aplatie (faible variation de potentiel) et présente un seul point équivalent pour 2 Cl par $Mo^V$.

DOSAGES CONDUCTIMÉTRIQUES. — Les titrages sont réalisés sur un poste de titrage automatique donc avec addition régulière de solution acétique de $MgCl_2$. En milieu très basique la courbe de titrage reste rectiligne et en milieu peu basique $|CH_2CO_2^-| = 2.10^{-2}$ M on ne peut mettre en évidence de point équivalent mais l'arrondi de la courbe montre qu'un complexe chloré commence à se former. Cette formation devient de plus en plus quantitative lorsqu'on se rapproche de la neutralité.

TABLEAU

| | |
|---|---|
| 1 $Mo^V$ dans $HCH_3CO_2$ pur....... | $Cl/Mo^V = 0{,}5$, 1, 2 |
| 1 $Mo^V$ + 1 HCl.................. | 2, 3 |
| 1 $Mo^V$ + 2 HCl.................. | (2), 3, 5 |
| 1 $Mo^V$ + 3 HCl.................. | 5 |

Au cours des titrages la concentration en $Mo^V$ reste voisine de $10^{-3}$ M. Dans l'acide acétique pur la courbe présente trois cassures pour 0,5, 1 et 2 Cl par $Mo^V$ (*fig.* 1). Les milieux plus acides sont réalisés en ajoutant au $Mo^V$ 1, 2 ou 3 équivalents de HCl; la solution titrante étant toujours $MgCl_2$. Il n'a donc pas été possible d'étudier en milieu acide les complexes les moins chlorés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Ces équilibres n'étant pas très rapides les résultats doivent être confirmés par d'autres titrages.

DOSAGES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES (*fig.* 2). — La concentration du $Mo^V$ est maintenue égale à $10^{-3}$ M, ce qui correspond à l'espèce intermédiaire dans l'étude de la dilution du $Mo^V$ dans l'acide acétique pur (7). Dans ce milieu, la durée de la mise à l'équilibre ne dépasse pas 1 h (quelques heures en milieu plus acide). Les solutions sont désoxygénées et conservées sous argon pour éviter l'oxydation du $Mo^V$.

MISE EN ÉVIDENCE D'UN COMPLEXE A 2 Cl PAR $Mo^V$. — Dans l'acide acétique pur, l'addition progressive de chlorure de magnésium modifie peu les spectres. Ces variations de densité optique, toujours faibles, montrent que les complexes ne peuvent se former quantitativement avant que n'apparaisse un complexe plus chloré. Les courbes de titrage, $k$ (coefficient d'absorption) $= f$ ($Cl/Mo^V$), présentent des cassures pour des valeurs diffé-

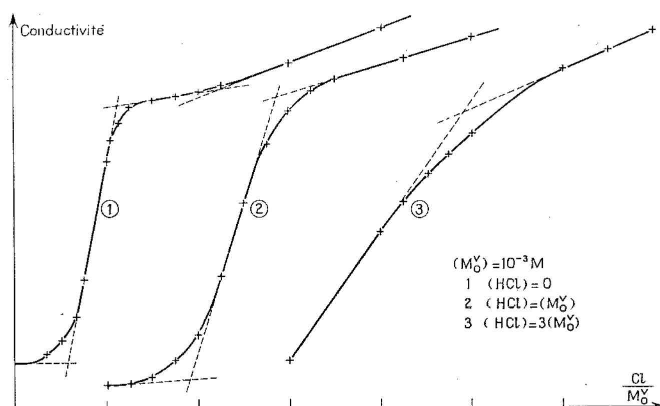



Fig. 1

rentes suivant les longueurs d'onde : il se forme donc plusieurs complexes que l'on cherche à identifier en milieu plus acide.

*Remarque.* — L'addition de HCl à une solution acétique de $Mo^V$ ne modifie pratiquement pas le spectre de celui-ci tant que $HCl/Mo^V$ reste inférieur à 3 (le même phénomène se produit avec KCl, LiCl et à un degré moindre avec $CaCl_2$).

Pour $|HCl| = 10^{-3}$ M et au cours des titrages $Mo^V$ par $MgCl_2$, on retrouve les spectres étudiés plus haut; l'évolution de ces spectres est plus rapide car les $Cl^-$ de HCl se trouvent libérés progressivement lors des titrages. La courbe $k = f(Cl/Mo^V)$ présente une première cassure nette pour 2 Cl par $Mo^V$.

MISE EN ÉVIDENCE DE COMPLEXE MOINS CHLORÉ. — Ce complexe à 2 Cl par $Mo^V$ étant identifié, le calcul montre que dans l'acide acétique pur les spectres compris entre 0 et 2 Cl par $Mo^V$ ne sont pas des combinaisons linéaires des spectres du $Mo^V$ seul et du complexe à 2 Cl par $Mo^V$. Il existe donc un ou deux complexes chlorés intermédiaires comme le laissait prévoir les différents titrages.

*Remarque.* — Pour $|Mo^V| = 1{,}5.10^{-2}$ M un complexe à 2 Cl par $Mo^V$ se forme également quantitativement; l'addition d'un $Cl^-$ en excès ne modifiant pas le spectre. A des concentrations plus faibles en $Mo^V$ ($|Mo^V| = 10^{-4}$ M ou $5.10^{-5}$ M) il semble qu'il se

forme un complexe à 1 Cl par $Mo^V$ (71 % de formé pour le rapport stœchiométrique) et que le complexe à 2 Cl par $Mo^V$ n'existerait pas. Le complexe Mo-Cl serait donc moins condensé que le complexe $Mo\text{-}Cl_2$.

Mise en évidence d'un complexe a 3 Cl par $Mo^V$. — Dans l'acide acétique pur et pour $|Mo^V| = 10^{-3}$ M lorsque l'on dépasse le rapport $Cl/Mo^V = 2$, l'évolution des spectres est toujours lente et il faut passer en milieu plus acide ($|HCl| \leq 310^{-3}$ M) pour identifier un complexe à 3 Cl par $Mo^V$. A des concentrations plus grandes en $Mo^V$ ($1{,}5.10^{-2}$ M) ou plus petites ($5.10^{-5}$ M) ce complexe à 3 Cl n'apparaît pas.

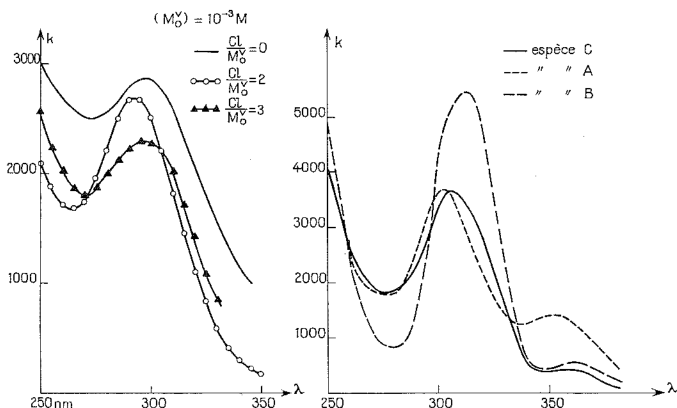



Fig. 2

Mise en évidence de complexes a 5 Cl par $Mo^V$. — L'évolution des spectres devient plus importante (acide acétique pur et $|Mo^V| = 10^{-3}$ M) lorsque $Cl/Mo^V$ dépasse 3,5. Il faut un gros excès de $Cl^-$ pour arriver à un spectre limite C présentant un épaulement caractéristique entre 350 et 360 nm. La dilution de cette espèce C fait croître cet épaulement et le transforme en maximum (complexe A). L'espèce A serait donc une forme moins condensée du complexe C.

L'augmentation de l'acidité favorise également cette décondensation. Lorsque $HCl/Mo^V$ dépasse 3, les spectres évoluent en passant par deux points isobestiques 260 et 290 nm pour tendre vers le spectre de l'espèce A. La formation de A est la plus quantitative pour $|HCl| = 10\,|Mo^V|$ et reste stable jusqu'à $|HCl| = 5.10^{-2}$ M. La dilution favorise l'augmentation du maximum à 350 nm et le spectre pour $|Mo^V| = 10^{-3}$ M dans HCl $10^{-2}$ M est encore un mélange de 70 % de A et 30 % de C.

A des acidités supérieures apparaît le spectre d'un nouveau composé B; de même l'addition de $MgCl_2$ à une solution ($Mo^V$ + 10 équivalents HCl) détruit le complexe A au profit de B (bandes à 310, 360 et 450 nm avec $k_{B_{310\,nm}} > k_{A_{300\,nm}}$ et $k_{A_{350\,nm}} > k_{B_{360\,nm}}$). Avec 2 $Cl^-$ ajoutés, il se forme déjà 52 % de B et avec 5 $Cl^-$ 72 % de B. Le spectre de B est exactement superposable à celui du sel de Klason $MoOCl_5^{2-}$ en solution aqueuse fortement chlorhydrique ($|HCl| > 8$ N) et de couleur vert émeraude.

Il a été possible en milieu faiblement acide $|HBF_4| = 2.10^{-3}$ M d'effectuer un dosage $Mo^V$ par $Cl^-$ et ainsi de montrer qu'il faut 5 Cl par $Mo^V$ pour approcher le spectre de A (dès que l'on dépasse 5 Cl par $Mo^V$, A se transforme encore en B).

*Remarque.* — Pour $|HBF_4| > 2.10^{-3}$ M, il apparaît des spectres nouveaux dus à $HBF_4$ et peut-être à sa décomposition en $BF_3+HF$. Dans les limites de concentrations étudiées, la dilution n'a pas d'influence sur le spectre du sel de Klason, identique à celui obtenu en solution aqueuse chlorhydrique 10 N et où il est sans doute monocondensé. D'autre part, le fait que l'on puisse passer du complexe A au complexe B sans changer l'acidité ou la concentration en $Mo^V$ montre que ces deux complexes doivent avoir la même condensation.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) J.-P. Simon et P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1402.
(2) A. K. Babko et T. E. Getman, *Zh. Neorg. Khim.*, 4, 1959, p. 585.
(3) H. B. Gray et C. R. Hare, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 363.
(4) G. P. Haight, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 663.
(5) V. R. Hare, I. Bernal et H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 831.
(6) E. Wendling, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 437.
(7) P. Mouron, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 601.

*Laboratoire de Chimie VI,*
*Domaine universitaire de La Source,*
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les conditions de préparation d'une nouvelle apatite contenant des ions sulfure*. Note (*) de MM. **Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les ions $O^{=}$ de l'oxyapatite phosphocalcique peuvent être substitués, à haute température, par des ions $S^{=}$, en donnant naissance à une sulfoapatite dont les tunnels sont essentiellement occupés par des ions $S^{=}$ associés à des lacunes. Cette possibilité de substitution fait intervenir la grande réactivité de l'oxyapatite.

Trois méthodes de synthèse de la sulfoapatite sont décrites et comparées.

La présence de tunnels dans le réseau des apatites permet de rendre compte de leurs propriétés d'échangeur d'ions et de composé d'insertion [([1]) à ([5])]. Elle permet également de réaliser, à haute température, des réactions de substitution ou de décomposition, qui ne concernent que les ions localisés dans les tunnels [([6]) à ([9])]. Ainsi avons-nous récemment mis en évidence l'existence de l'oxyapatite phosphocalcique, dont les tunnels contiennent essentiellement des ions $O^{=}$ et des lacunes ([9]) : cette apatite se forme par décomposition, vers 900°C sous vide secondaire, de l'hydroxyapatite ou de l'apatite carbonatée de type A. Elle est très instable, comme en témoigne sa destruction sous vide aux températures supérieures à 1 050°C ([9]); elle est également très réactive, comme en témoignent sa réhydratation partielle lors de son refroidissement sous vide secondaire ([10]), et sa transformation en peroxyapatite en atmosphère d'oxygène desséché ([11]).

Nous avons mis à profit la grande réactivité de l'oxyapatite pour préparer la sulfoapatite, qui fait l'objet de la présente Note.

Il est possible d'obtenir la sulfoapatite en mettant en œuvre :

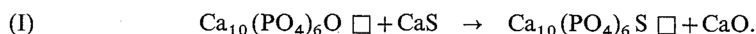
1° *La réaction, vers* 950°C *sous vide, entre le sulfure de calcium en excès* ([15]) *et l'oxyapatite.* — L'apatite obtenue en présence de sulfure de calcium, après refroidissement sous vide, est différente de l'oxyapatite faiblement hydroxylée qui est obtenue, en l'absence de CaS, après refroidissement sous vide de l'oxyapatite. Cette différence se traduit sur les paramètres cristallographiques (tableau) et sur les spectres infrarouge (*fig.*) de ces apatites.

TABLEAU

| Produits | Paramètres cristallographiques $a$ (Å) | $c$ (Å) | Nombre d'ions $S^{=}$ par mole d'apatite |
|---|---|---|---|
| Oxyapatite faiblement hydroxylée | $9{,}40_2$ | $6{,}88_8$ | - |
| Sulfoapatite obtenue par action de CaS sur l'oxyapatite. | $9{,}44_4$ | $6{,}84_5$ | - |
| Sulfoapatite obtenue par action de CaS sur le phosphate tricalcique | $9{,}45_3$ | $6{,}83_8$ | - |
| Sulfoapatites obtenues par action de la vapeur de soufre sur l'oxyapatite | $9{,}45_8$ | $6{,}84_0$ | $0{,}9_2$ |
| | $9{,}45_7$ | $6{,}84_0$ | $0{,}9_3$ |

L'apatite obtenue en présence de CaS contient des ions sulfure qui sont facilement identifiables, par suite du dégagement d'hydrogène sulfuré provoqué par l'attaque acide. Le dosage de ces ions, par iodimétrie, est peu significatif en raison de la présence d'une

importante quantité de chaux mélangée à l'apatite. La chaux provient pour une part de la réaction (I), mais elle est également due à la décomposition des impuretés associées au sulfure initial.



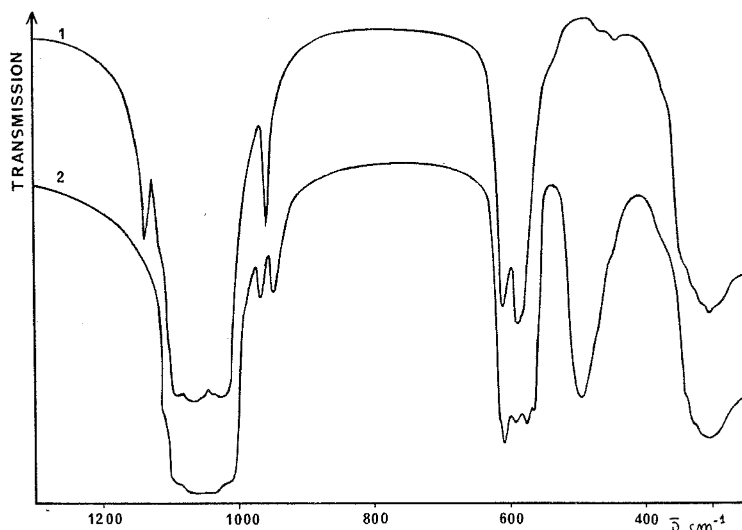
(I) $$Ca_{10}(PO_4)_6O\,\square + CaS \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6S\,\square + CaO.$$

En vue de limiter la quantité de chaux associée à l'apatite, nous avons traité, dans les mêmes conditions expérimentales, un mélange de phosphate tricalcique β et de sulfure de calcium en excès [équation (II)] :



(II) $$3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaS \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6S\,\square.$$

L'apatite ainsi obtenue (tableau) est comparable à celle qui est engendrée par la réaction (I) : les faibles différences de paramètres observées entre ces deux apatites conduisent




Spectres d'absorption infrarouge :
(1) de la sulfoapatite phosphocalcique; (2) de l'oxyapatite phosphocalcique faiblement hydroxylée.

à penser que la sulfuration est plus poussée dans le cas de la réaction (II), que dans celui de la réaction (I); ce point sera précisé lors de la mise en œuvre de la troisième méthode.

L'apatite obtenue par la réaction (II) est cependant toujours mélangée à une importante quantité de chaux due à la décomposition des impuretés associées au sulfure initial.

Aussi avons-nous recherché une méthode qui permette de s'affranchir du sulfure de calcium.

2° *La réaction entre l'oxyapatite et la vapeur de soufre.* — Cette réaction est réalisée en mettant en présence l'oxyapatite, préalablement formée, et de la vapeur de soufre à une pression partielle de quelques Torr ([12]), dans une atmosphère d'hélium U soigneusement desséché. La durée de la réaction est d'environ 3 h et le refroidissement de l'apatite s'effectue en atmosphère d'hélium U.

Ces conditions de traitement conduisent à une apatite pure, dont les paramètres cristallographiques (tableau), et le spectre infrarouge, sont comparables à ceux de l'apatite obtenue par la réaction (II).

L'analyse chimique de cette apatite indique que le rapport Ca/P n'est pas affecté par le traitement par la vapeur de soufre, et elle met en évidence la présence d'ions sulfure. Le dosage de ces ions (tableau) conduit à une teneur d'environ $2{,}9_5$ % en poids. Si l'on se réfère à la formule de la sulfo-apatite idéale stœchiométrique :



$$Ca_{10}(PO_4)_6 S \square$$

cette teneur correspond à la présence d'environ 0,9 ion $S^=$ par mole d'apatite.

Le défaut en ions sulfure pourrait être dû à la présence d'une faible quantité d'ions sulfate, bien que ces derniers n'apparaissent pas sur le spectre infrarouge des échantillons que nous avons considérés (tableau) : il est, en effet, possible d'obtenir, par cette méthode, des sulfo-apatites contenant des ions sulfate en quantité suffisante pour être décelables par la spectrométrie infrarouge. Ces dernières apatites sont alors moins riches en ions sulfure que celles que nous décrivons dans cette Note (tableau).

Plusieurs observations permettent d'établir que les ions sulfure sont bien localisés dans les tunnels. Tout d'abord, les variations de poids observées expérimentalement correspondent bien à la fixation d'un ion $S^=$ par mole d'apatite, en considérant qu'il se substitue à deux ions hydroxyle ou à un ion carbonate suivant la nature de l'apatite initiale (hydroxyapatite, apatite carbonatée de type A). Par ailleurs, les variations de paramètres cristallographiques (augmentation de $a$ et diminution de $c$) observées par rapport à l'oxyapatite faiblement hydroxylée (tableau) sont également compatibles avec la substitution dans les tunnels d'un ion $O^=$ par un ion plus volumineux, $S^=$ ([13]). En outre, le spectre infrarouge de la sulfoapatite (*fig.*, spectre 1), bien que sensiblement différent de celui de l'oxyapatite faiblement hydroxylée (*fig.*, spectre 2), présente des caractéristiques communes aux spectres des apatites dont les tunnels contiennent des ions bivalents associés à des lacunes (oxyapatite faiblement hydroxylée, apatite carbonatée de type A, peroxyapatite). Ces caractéristiques qui se traduisent par des modifications des bandes infrarouge des ions $PO_4^{-3}$ ont été décrites dans une Note précédente ([14]). Enfin, l'action du fluorure de calcium, vers 1 000°C en atmosphère inerte ou sous vide, sur la sulfoapatite, conduit sans variation de poids, à une fluorapatite mélangée à du sulfure de calcium.

*En conclusion*, l'apatite, que nous avons obtenue par trois méthodes de synthèse, est une sulfoapatite dont les tunnels renferment essentiellement des ions $S^=$ associés à des lacunes.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) G. Montel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1013.
(2) M. Vignoles, C. Rey, J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus du Colloque International sur la Physico-Chimie et la Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, 10-15 septembre 1973 (sous presse).
(3) H. G. McCann, *J. Biol. Chim.*, 201, 1953, p. 247.
(4) F. Samec, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Toulouse, 1965.
(5) G. Wright, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Toulouse, 1969, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 39.
(6) R. Wallaeys, *Thèse*, Paris, 1952, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.
(7) G. Bonel, *Thèse*, Toulouse 1970; *Ann. Chim.*, 7, 1972, p. 65.
(8) J. C. Elliott et R. A. Young, *Nature*, 214, 1967, p. 904.

([9]) J. C. TROMBE, *Thèse*, Toulouse 1972; *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 251.
([10]) J. C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 462.
([11]) J. C. TROMBE, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 335; *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 972.
([12]) J. GRUENER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 29, 1907, p. 1396.
([13]) G. MONTEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 408.
([14]) J. C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1271.
([15]) Il est nécessaire d'utiliser un excès de CaS, par rapport aux proportions stœchiométriques [équation (1)], car le sulfure de calcium contient une quantité importante d'impuretés (sulfate, carbonate).

*Institut National Polytechnique,*
*École Nationale Supérieure de Chimie,*
*Laboratoire de Physico-Chimie des Solides*
*et des Hautes Températures,*
*Équipe de Recherche*
*associé au C. N. R. S. n°* 263,
38, *rue des Trente-six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction de chlorures métalliques insérés dans le graphite : cas du chlorure aurique.* Note (*) de MM. **René Vangelisti** et **Albert Herold**, présentée par M. Georges Champetier.

Tandis que la réduction des chlorures ferrique et cuivrique insérés dans le graphite par l'hydrogène moléculaire reste incomplète, le trichlorure d'or inséré est ramené à l'état métallique dès 150°C. L'or libéré se rassemble en amas de quelques centaines à quelques milliers d'angströms, dont les plus petits paraissent situés au cœur des particules de carbone.

Faute de pouvoir le réaliser directement, divers auteurs ont cherché à obtenir l'insertion indirecte d'éléments métalliques en réduisant les composés du graphite avec leurs halogénures. Les efforts ont surtout porté sur les composés du graphite avec le chlorure ferrique.

R. Gross (1) a montré que la réduction ménagée vers 400°C de cet halogénure inséré dans le graphite conduit à un composé graphite-chlorure ferreux qui ne peut être obtenu directement : chauffé au-dessus du point de fusion de l'halogénure libre, il se transforme irréversiblement en un mélange de graphite et de chlorure ferreux. J. G. Hooley (2) en a confirmé l'existence à l'aide de la spectroscopie Mössbauer, et N. Novikov [(3), (4)] en a fait une étude structurale et magnétique.

Par contre, la réduction par l'hydrogène du chlorure inséré en fer pur reste largement incomplète à 1 000°C. Gross n'a pu l'obtenir que par action répétée du potassium suivie de distillation du chlorure formé dans un courant de gaz inerte. Ces traitements conduisent à une dispersion de fer divisé dans la masse du graphite. L'état de division est suffisant pour que Tamaru ait breveté comme catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac le produit de réduction du composé graphite-chlorure ferrique par le potassium (5).

D'autres réducteurs ont été employés. Tandis que l'hydrazine et le dithionite de sodium sont sans action, W. Rudorff et H. Schulz [(6), (7)], puis H. Klotz et A. Schneider (8) utilisent avec succès le sodium en solution dans l'ammoniac liquide; N. Novikov (3) obtient des résultats comparables à l'aide du complexe naphtalène-sodium en solution dans le tétrahydrofuranne ou du lithium-diphényle.

En général, les produits obtenus sont un mélange de graphite, de fer métallique, de chlorure ferreux et de chlorure alcalin. D'après A. Knappwost et W. Metz [(9), (10)] les produits de réduction par le sodium dans l'ammoniac liquide contiendraient des plans monoatomiques de fer en insertion. Mais N. Novikov (4) ne confirme pas le résultat sur les produits de réduction par le diphényl-lithium.

D'après R. Gross (1) la réduction par l'hydrogène du chlorure cuivrique inséré est plus incomplète encore que celle du chlorure ferrique.

Nous avons repris les essais de réduction par l'hydrogène moléculaire puis par d'autres réducteurs sur les composés d'insertion du trichlorure d'or. Comme nous l'avons indiqué dans une note précédente (11), cet halogénure forme avec le graphite un composé bleu du premier stade dont la distance interplanaire de 6,80 Å est très inférieure à celle des composés des autres trichlorures. L'insertion se produit aussi dans des variétés de carbone autres que le graphite. Un composé bleu de stade 2 a pu être préparé à partir des fibres

recuites à haute température (fibres AG, provenant de polyacrylonitrile produites par « Carbone Lorraine »).

L'hydrogène moléculaire réduit le chlorure d'or inséré dès 150°, c'est-à-dire largement au-dessous de la température de dissociation. La réaction est achevée en 48 h pour le graphite pulvérulent et les fibres (rayon 1-2 μ). A 180°, 12 h suffisent. Par contre, dans le cas du pyrographite (P. G. C. C. L. de « Carbone Lorraine » recuit sous pression à 3 000°) elle n'est achevée qu'après plusieurs semaines. Les plaquettes en cours de réduction présentent des variations d'épaisseur (diminution sur les bords) inverses de celles observées lors de l'insertion.

Le dosage argentimétrique du chlorure d'hydrogène formé et la pesée des échantillons avant et après réduction indiquent une réduction totale et confirment que le rapport chlore/or dans le produit d'insertion est bien égal à 3.

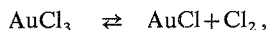
Les diagrammes X des produits partiellement réduits comportent exclusivement les réflexions du graphite, de l'or, et de composés d'insertion de stade supérieur à celui du produit de départ. Aucune réflexion ne peut être attribuée à un composé d'insertion du chlorure aureux ou de l'or métallique. Lorsque la réduction est complète, seules sont présentes les réflexions du graphite et de l'or.

Les dimensions des particules d'or ont été évaluées selon la méthode de Scherrer à partir des largeurs angulaires des réflexions X mesurées au diffractomètre au compteur. On a comparé de ce point de vue les résultats de l'action de divers agents réducteurs (hydrogène, hydrazine, potassium) sur des composés préparés à partir de carbones divers (graphite, coke de pétrole recuit à 1 250°, fibres de carbone de type A.G.). Les dimensions des particules d'or, comprises entre 500 et 3 500 Å, sont d'autant plus faibles que les produits de départ sont plus pauvres en halogénure et que leur granulométrie est plus fine.

Un recuit à 900° dans le vide des produits réduits à l'hydrogène se traduit par un faible affinement des réflexions X vraisemblablement dû à une coalescence des particules d'or dont les dimensions sont alors comprises entre 2 000 et 3 500 Å. Un chauffage sous balayage de chlore provoque le départ de faibles quantités de trichlorure et produit un net élargissement des réflexions : les particules d'or de petites dimensions (500 à 1 000 Å) se trouvent situées en profondeur dans les grains de carbones. Par ailleurs, l'observation au microscope à balayage fait apparaître, dans le cas des fibres, une orientation des particules d'or qui forment des amas filamenteux allongés, parallèlement à l'axe des fibres. Nous envisagerons une étude radiocristallographique de cette anisotropie sur divers types de carbones à texture orientée.

On peut se demander pourquoi la réduction du chlorure d'or inséré est complète, contrairement à celles des chlorures de fer et de cuivre. La raison de ces différences ne peut être de nature thermodynamique : les chlorures de fer et de cuivre libres sont en effet aisément réductibles à l'état métallique, et les halogénures insérés ne sont que faiblement liés au graphite.

La difficulté de réduction est donc certainement de nature cinétique et liée à celle de la migration des réactifs entre les feuillets carbonés. La réduction complète du chlorure d'or inséré s'explique sans doute par la facile dissociation du chlorure aurique et la tendance du chlorure aureux à la dismutation selon les réactions :



$$AuCl_3 \rightleftarrows AuCl + Cl_2,$$



$$3\,AuCl \rightleftarrows 2\,Au + AuCl_3.$$

Les particules d'or de petites dimensions situées en profondeur proviendraient de la dismutation de chlorure aureux tandis que les plus grandes, situées en surface, seraient dues à la réduction du chlorure aurique après migration vers la périphérie.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) R. GROSS, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Nancy, 1962.
(2) J. G. HOOLEY, *Physics Letters*, 25 A, n° 2, 31 juin 1967.
(3) N. NOVIKOV, *Zhurnal Struk, Khi.*, 12, n° 3, juin 1971, p. 486-495.
(4) N. NOVIKOV, *Zhurnal Struk. Khi.*, 11, n° 5, octobre 1970, p. 880-885.
(5) TAMARU, *J. C. S. Chem. Comm.*, 3, 1972.
(6) W. RUDORFF et H. SCHULZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 245, 1940, p. 121.
(7) W. RUDORFF, H. SCHULZ et O. RUBISCH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282, 1955, p. 232.
(8) H. KLOTZ et A. SCHNEIDER, *Naturwiss*, 49, 1962, p. 448.
(9) A. KNAPPWOST et W. METZ, *Naturwiss.*, 56, 1969, p. 85.
(10) A. KNAPPWOST et W. METZ, *Z. Phys. Chem.*, 64, 1969, p. 178.
(11) R. VANGELISTI et A. HEROLD, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1109.

*Laboratoire de Chimie du Solide,*
*associé au C. N. R. S. n°* 158,
*Laboratoire de Chimie Minérale appliquée,*
*Université de Nancy I,*
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du propionate de magnésium : étude structurale du dihydrate par diffraction* X; *préparation du sel anhydre pur cristallisé.* Note (*) de Mme **Éliane Gobert-Ranchoux**, MM. **Yves Arnaud** et **François Charbonnier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le propionate de magnésium dihydraté Mg $(C_2H_5CO_2)_2$, 2 $H_2O$ cristallise dans le système monoclinique (maille C) : $a = 16{,}949 \pm 0{,}017$ Å, $b = 19{,}750 \pm 0{,}020$ Å, $c = 10{,}511 \pm 0{,}011$ Å, $\beta = 118°55' \pm 20'$. Le sel anhydre obtenu par chauffage du dihydrate est amorphe aux rayons X. Il a pu être obtenu cristallisé par action de l'acide anhydre sur le métal.

Le propionate de magnésium a déjà fait l'objet d'une précédente Note ([1]) consacrée à la préparation et à la stabilité thermique du dihydrate, sel nouveau. Son étude a été poursuivie par diffraction de rayons X. La préparation du sel anhydre cristallisé était nécessaire pour apporter des précisions sur le comportement thermique du sel anhydre amorphe entre 220 et 260° ([1]).

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU DIHYDRATE. — Les diagrammes d'oscillations et de Weissenberg (strates $n = 0$ à $n = 3$) sont effectués avec la radiation $K_{\bar{\alpha}}$ du cuivre autour d'une arête qui s'est révélée être un axe (112). Ainsi, les projections du réseau réciproque ne font pas apparaître la symétrie réelle.

Une maille triclinique arbitraire peut être définie à partir de ce réseau. Des diagrammes de poudre en chambre de Guinier ($\lambda$ Cu $K_{\alpha_1}$) sont effectués avec étalon interne d'aluminium. Leur indexation peut être réalisée à l'aide d'une maille monoclinique, de mode C. Pour les raies du diagramme de poudre et pour les taches des clichés de Weissenberg, on observe la règle : $h\,k\,l$, $h+k = 2\,n$. Les paramètres de cette maille monoclinique ont pour valeurs précises (poses effectuées à 21°C) :

$$a = 16{,}949 \pm 0{,}017\,\text{Å},\quad b = 19{,}750 \pm 0{,}020\,\text{Å},\quad c = 10{,}511 \pm 0{,}011\,\text{Å},$$
$$\beta = 118°55' \pm 20',\quad V = 3079 \pm 12\,\text{Å}^3,$$

mode de réseau C

La masse volumique, déterminée par pycnométrie dans le cyclohexane à 21°C, vaut 1,386 g/cm³; la maille contient donc 12 unités formulaires Mg $(C_2H_5CO_2)_2$, 2 $H_2O$.

PRÉPARATION DU SEL ANHYDRE CRISTALLISÉ. — Le sel anhydre amorphe est soluble dans un certain nombre de solvants organiques, mais il n'a pas été possible d'obtenir un composé cristallisé à partir de ces solutions. Ce dernier a toutefois pu être obtenu par action, à l'abri de l'air, de l'acide propionique anhydre en excès sur le métal pur, décapé au préalable. Le sel qui précipite facilement au sein de la solution acide donne à l'analyse les résultats suivants :

| | Mg (%) | C (%) | H (%) |
|---|---|---|---|
| Calculé pour Mg $(C_2H_5C_2O)_2$ | 14,26 | 42,28 | 5,91 |
| Observé | 14,27 | 41,52 | 6,03 |

TABLEAU

*Diagramme en chambre de Guinier* $2\pi R = 360$ mm; $\lambda$ Cu $K_{\alpha_1} = 1{,}54051$ Å

étalon interne Al :

$$10^5 \sin^2 \theta_c = 269{,}6\, h^2 + 152{,}1\, k^2 + 701\, l^2 + 420{,}5\, hl$$

| I | $10^5 \sin^2 \theta$ (obs) | $10^5 \sin^2 \theta$ (calc) | *h k l* |
|---|---|---|---|
| tF.......... | 427 ± 6 | 422 | 1 1 0 |
| m.......... | 612 ± 7 | 608 | 0 2 0 |
| tF.......... | 708 ± 7 | 701 | 0 0 1 |
| | | 702 | $\bar{1}$ 1 1 |
| m.......... | 1 081 ± 9 | 1 078 | 2 0 0 |
| m.......... | 1 308 ± 10 | 1 309 | 0 2 1 |
| $m^-$.......... | 1 538 ± 11 | 1 543 | 1 1 1 |
| | | 1 547 | $\bar{2}$ 2 1 |
| f.......... | 1 637 ± 11 | 1 639 | 1 3 0 |
| f.......... | 1 920 ± 12 | 1 919 | $\bar{1}$ 3 1 |
| f.......... | 2 028 ± 12 | 2 018 | $\bar{3}$ 1 1 |
| m.......... | 2 390 ± 13 | 2 385 | $\bar{1}$ 1 2 |
| m.......... | 2 578 ± 14 | 2 579 | 3 1 0 |
| tf.......... | 2 754 ± 14 | 2 760 | 1 3 1 |
| m.......... | 2 797 ± 14 | 2 804 | 0 0 2 |
| | | 2 809 | $\bar{2}$ 2 2 |
| m.......... | 2 873 ± 15 | 2 860 | $\bar{3}$ 1 2 |
| f.......... | 3 132 ± 15 | 3 135 | 0 4 1 |
| m.......... | 3 218 ± 15 | 3 229 | 2 2 1 |
| f.......... | 3 373 ± 16 | 3 372 | $\bar{2}$ 4 1 |
| $m^+$.......... | 3 594 ± 16 | 3 602 | $\bar{1}$ 3 2 |
| $m^+$.......... | 3 784 ± 17 | 3 795 | 3 3 0 |
| $f^+$.......... | 3 941 ± 17 | 3 941 | $\bar{4}$ 2 1 |
| m.......... | 4 087 ± 17 | 4 072 | 1 5 0 |
| | | 4 067 | 1 1 2 |
| | | 4 076 | $\bar{3}$ 3 2 |
| m.......... | 4 333 ± 18 | 4 314 | 4 0 0 |
| | | 4 353 | $\bar{1}$ 5 1 |
| $m^-$.......... | 5 114 ± 19 | 5 103 | $\bar{3}$ 1 3 |
| m.......... | 5 216 ± 19 | 5 194 | 1 5 1 |
| | | 5 238 | 0 4 2 |
| tf.......... | 5 325 ± 40 | 5 284 | 1 3 2 |
| $f^-$.......... | 5 467 ± 20 | 5 476 | 0 6 0 |
| | | 5 473 | $\bar{2}$ 2 3 |
| | | 5 469 | $\bar{1}$ 1 3 |
| $f^-$.......... | 5 539 ± 20 | 5 564 | 2 0 2 |
| m.......... | 6 010 ± 21 | 6 035 | $\bar{1}$ 5 2 |
| $f^+$.......... | 6 158 ± 21 | 6 177 | 0 6 1 |
| | | 6 173 | 2 2 2 |
| $f^+$.......... | 6 193 ± 21 | 6 187 | $\bar{4}$ 4 2 |
| | | 6 185 | $\bar{4}$ 2 3 |
| m.......... | 6 325 ± 21 | 6 309 | 0 0 3 |
| | | 6 320 | $\bar{3}$ 3 3 |
| tf.......... | 6 511 ± 44 | 6 510 | $\bar{3}$ 5 2 |

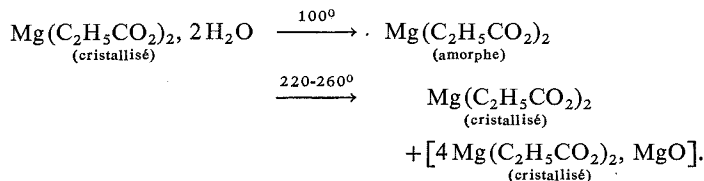
+ 41 raies indéxées jusqu'à $10^5 \sin^2 \theta = 15\,139$.

Ses principales distances interplanaires (en angströms) sont les suivantes (diagramme de poudre en chambre Debye-Scherrer) :

| *d* (Å) | I |
|---|---|
| 13,6........... | tF |
| 12,8........... | m |
| 11,7........... | tF |
| 10,6........... | tF |
| 9,5........... | F |
| 7,2........... | m |
| 3,9........... | m |
| 3,65........... | m |

Le sel anhydre amorphe, chauffé de 220 à 260°C, présentait un spectre X avec de nombreuses raies bien marquées ([1]) : les unes avaient permis d'identifier le sel basique $4\,Mg\,(C_2H_5CO_2)_2$, MgO [déjà décrit par L. Walter-Levy et I. Soleilhavoup ([2])], résultant de la transformation de 25 % du sel neutre environ; les autres pouvaient traduire la cristallisation du sel anhydre amorphe, non transformé (les propionates anhydres amorphes de calcium, strontium, baryum cristallisent, quand ils sont chauffés respectivement aux températures de 205, 220 et 190°C) ([3]). Or les raies non attribuées au sel basique coïncident parfaitement avec les valeurs citées ci-dessus.

Le comportement thermique du sel Mg $(C_2H_5CO_2)_2$, 2 $H_2O$ peut ainsi être schématisé :




25 % environ du sel anhydre amorphe étant transformé en sel basique selon la réaction




(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) E. Ranchoux, F. Charbonnier et J. Gauthier, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 261.
(2) L. Walter-Levy et I. Soleilhavoup, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 614.
(3) E. Gobert-Ranchoux, *Thèse* (en préparation).

E. G. R. et F. C. :
*Laboratoire de Synthèse minérale,*
*Université Claude Bernard, Lyon-I,*
69621 *Villeurbanne;*

Y. A. :
*Laboratoire de Chimie appliquée,*
*Université Claude Bernard, Lyon-I,*
*et Laboratoire d'Études des Matériaux,*
*I. N. S. A.,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $NaPO_3$-$RbPO_3$. Note (*) de MM. **César Cavero-Ghersi** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

L'établissement du diagramme d'équilibre $NaPO_3$-$RbPO_3$ montre l'existence d'un seul composé défini dans ce système : $Na_2RbP_3O_9$. Il s'agit d'un trimétaphosphate dont la maille triclinique.

$a =$ 7,010 (2) Å, $b =$ 9,542 (3), $c =$ 6,783 (3)
$\alpha =$ 108,98 (5)° $\beta =$ 104,26 (5) $\gamma =$ 87,37 (5)

renferme deux unités formulaires.

Le système $NaPO_3$-$RbPO_3$ n'a fait l'objet d'aucune étude antérieure.

DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE. — Ce diagramme a été établi par micro-analyse thermique différentielle utilisée en montée de température. Les échantillons utilisés étaient des mélanges de $Na_3P_3O_9$ et de $RbPO_3$ calcinés durant plusieurs jours à 300°C dans la zone riche en sodium et à 250°C dans la zone riche en rubidium. Les échantillons étaient fréquemment homogénéisés par broyage durant ces recuits.

TABLEAU I

*Composition des zones numérotées de la figure*

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | $NaPO_3$ + $NaRbP_3O_9$ | IV. | $Na_2RbP_3O_9$ + $\beta RbPO_3$ |
| II. | $NaPO_3$ + liquide | V. | $Na_2RbP_3O_9$ + $\alpha RbPO_3$ |
| III. | $Na_2RnP_3O_9$ + liquide | VI. | $RbPO_3$ + liquide |
| VII. | liquide | | |

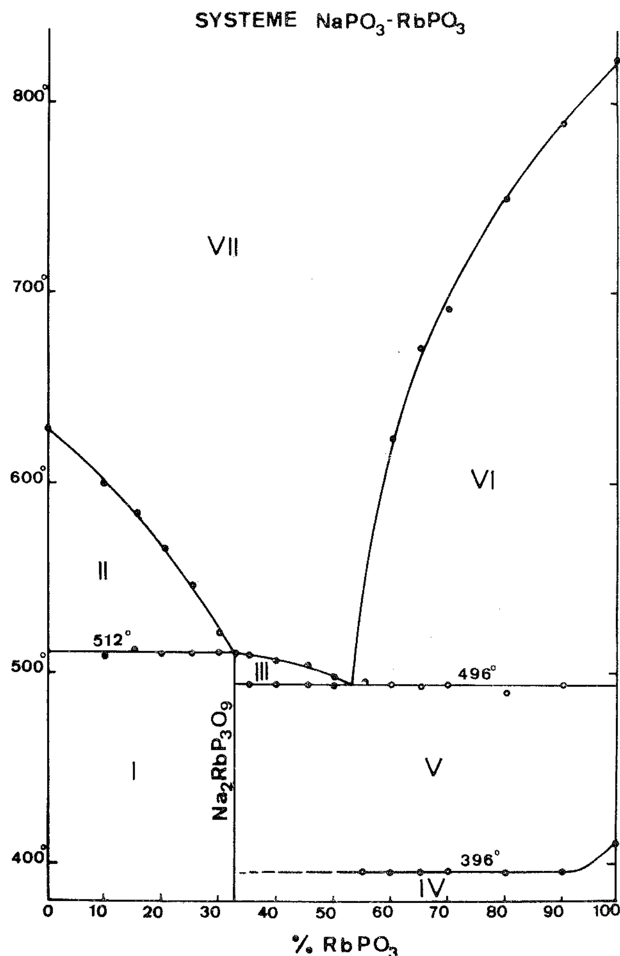
La figure donne une représentation graphique du diagramme d'équilibre, dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU II

*Dépouillement d'un diagramme de diffraction de* $Na_2RbP_3O_9$

| h k l | $d_{obs}$ | $d_{cal}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|
| 0 1 0 | 9,01 | 9,02 | 1 |
| 1 0 0 | 6,78 | 6,79 | 3 |
| 0 $\bar{1}$ 1 | 6,13 | 6,13 | 4 |
| 1 $\bar{1}$ 0 | 5,52 | 5,52 | 6 |
| 1 1 $\bar{1}$ | 5,14 | 5,14 | 7 |
| 0 2 0 | 4,51 | 4,51 | 29 |
| 1 $\bar{1}$ 1 | 4,13 | 4,13 | 3 |
| 1 2 $\bar{1}$ | 3,938 | 3,939 | 2 |
| 1 $\bar{2}$ 0 | 3,824 | 3,822 | 2 |
| 1 1 1 | 3,453 | 3,445 | 1 |
| 2 0 0 | 3,395 | 3,395 | 2 |
| $\bar{2}$ 0 1 | 3,346 | 3,344 | 6 |
| 1 1 $\bar{2}$ | | 3,291 | |
| 0 $\bar{1}$ 2 | 3,288 | 3,286 | 7 |
| 2 1 $\bar{1}$ | | 3,286 | |
| 2 $\bar{1}$ 0 | 3,218 | 3,217 | 9 |
| 0 2 1 | 3,193 | 3,191 | 4 |
| 0 $\bar{3}$ 1 | 3,129 | 3,133 | 8 |
| $\bar{1}$ 0 2 | | 3,132 | |

| h k l | $d_{obs}$ | $d_{cal}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|
| 0 0 2 | 3,108 | 3,109 | 12 |
| 1 2 $\bar{2}$ | 3,050 | 3,053 | 9 |
| 0 3 0 | 3,008 | 3,006 | 100 |
| 1 3 $\bar{1}$ | 2,940 | 2,941 | 3 |
| 2 2 $\bar{1}$ | 2,881 | 2,882 | 6 |
| 1 $\bar{3}$ 0 | 2,790 | 2,787 | 2 |
| 2 $\bar{2}$ 0 | 2,761 | 2,762 | 9 |
| 1 3 0 | | 2,711 | |
| $\bar{1}$ 1 2 | 2,710 | 2,710 | 14 |
| 1 $\bar{1}$ 2 | | 2,709 | |
| 0 1 2 | 2,684 | 2,684 | 2 |
| 2 2 0 | 2,663 | 2,664 | 2 |
| 0 $\bar{3}$ 2 | 2,629 | 2,627 | 4 |
| 1 0 2 | 2,594 | 2,596 | 2 |
| 1 $\bar{2}$ 2 | | 2,592 | |
| 2 2 $\bar{2}$ | 2,565 | 2,568 | 1 |
| 2 1 1 | 2,484 | 2,483 | 6 |
| 2 3 $\bar{1}$ | 2,407 | 2,406 | 1 |
| 1 $\bar{3}$ 2 | 2,319 | 2,319 | 2 |
| 1 4 $\bar{1}$ | 2,285 | 2,286 | 2 |




Ce diagramme met en évidence l'existence d'un seul composé défini, de formule $Na_2RbP_3O_9$ à fusion incongruente.

Étude cristallographique de $Na_2RbP_3O_9$. — Des monocristaux de ce composé s'obtiennent en portant à fusion durant 5 h un mélange de deux phosphates finement broyé et homogénéisé puis en le refroidissant lentement (20°C/h) jusqu'à la température ambiante. L'étude d'un de ces cristaux montre que ce composé est triclinique avec une maille

$$a = 7{,}010(2)\,\text{Å},\quad b = 9{,}542(3),\quad c = 6{,}783(3),$$

$$\alpha = 108{,}98(5)°,\quad \beta = 104{,}26(5),\quad \gamma = 87{,}37(5)$$

renfermant deux unités $Na_2RbP_3O_9$.

Les dimensions de cette maille et la formule de ce composé montrent qu'il est très probablement isotype du trimétaphosphate de sodium-potassium : $Na_2KP_3O_9$ précédemment étudié par les auteurs [1]. De ce fait, son groupe spatial est $P\,\bar{1}$.

Le tableau II donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce composé. Les intensités indiquées pour les réflexions sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu. Les distances inter-réticulaires ont été obtenues à partir de valeurs angulaires relevées sur un diffractogramme effectué à vitesse lente [1/8° (θ)/mn] à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1 \alpha_2}$.

La structure cristalline de ce type de composé a été déterminée à l'aide du sel de sodium-potassium : $Na_2KP_3O_9$ (²).

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(¹) C. Cavero-Ghersi et A. Durif, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 459.

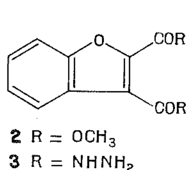
(²) I. Tordjman, A. Durif et C. Cavero-Ghersi, *Acta Cryst.* (à paraître).

*Laboratoire des rayons X,*
B. P. n° 166,
Centre de Tri,
38042 *Grenoble Cedex.*

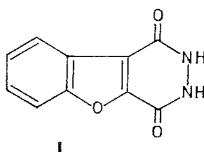
CHIMIE ORGANIQUE. – *Étude de la méthylation de la dioxo-*1.4 *tétrahydro-*1.2.3.4 [1] *benzofuro* [2.3-*d*] *pyridazine.* Note (*) de MM. **Max Robba** et **Michel Cugnon de Sevricourt**, transmise par M. Georges Champetier.

La méthylation de la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 [1] benzofuro [2.3-*d*] pyridazine a été effectuée avec le sulfate diméthylique et le diazométhane. Elle conduit à des mélanges de dérivés O- et N-méthylés qui sont isolés et dont la structure est établie.

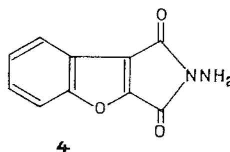
La dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 [1] benzofuro [2.3-*d*] pyridazine **1** est accessible ([1]) par cyclisation du dicarbométhoxy-2.3 benzofuranne **2** avec l'hydrazine. Le procédé a l'inconvénient de donner un produit secondaire isomère qui a été identifié comme étant le N-aminoimide du dicarboxy-2.3 benzofuranne **4** F 322°; spectre infrarouge,



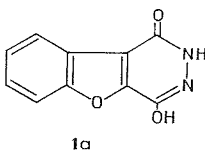

**2** R = $OCH_3$
**3** R = $NHNH_2$



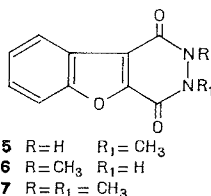

**1**



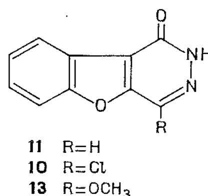

**4**



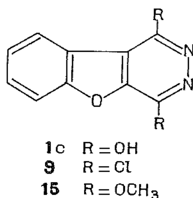

**1a**



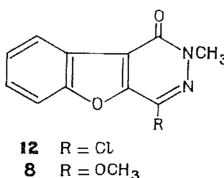

**5** R=H $R_1=CH_3$
**6** R=$CH_3$ $R_1$=H
**7** R=$R_1$ = $CH_3$



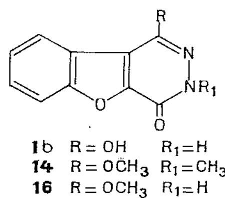

**11** R=H
**10** R=Cl
**13** R=$OCH_3$




**1c** R=OH
**9** R=Cl
**15** R=$OCH_3$




**12** R = Cl
**8** R = $OCH_3$




**1b** R = OH $R_1$=H
**14** R = $OCH_3$ $R_1=CH_3$
**16** R = $OCH_3$ $R_1$=H

$\nu_{CO}$ = 1 720 $cm^{-1}$, $\nu_{NH}$ = 3 300 $cm^{-1}$; spectre de RMN : δ à 3,40.$10^{-6}$ ($NH_2$), 7,70 et 8,07.$10^{-6}$ (H 6, 7, 8, 9). Une variante de cette méthode a été mise au point : le diester **2**, opposé à l'hydrazine à température ambiante conduit à un dihydrazide **3** qui est cyclisable uniquement en dione **1**, F 308° par chauffage dans l'acide acétique.

La dione **1** présente deux formes tautomères hydroxybenzofuropyridazones **1** *a* et **1** *b* et une forme dihydroxybenzofuropyridazine **1** *c*. Le spectre infrarouge (KBr) permet seulement d'exclure cette dernière forme ($\nu_{CO}$ = 1 665 $cm^{-1}$). L'action des agents de méthylation conduit uniquement à des structures dérivées des tautomères lactamiques **1**, **1** *a* et **1** *b*. En solution dans la potasse aqueuse, la dione **1** réagit avec le sulfate diméthylique pour conduire aux lactames N-méthylés **5** (50 %) et **6** (50 %) qui n'ont pu être séparés par chromatographie en phase gazeuse. Les proportions et les structures sont établies par RMN (δ$CH_3$ = 3,67 et 3,69.$10^{-6}$). L'action du diazométhane sur le mélange de **5**

et de **6** conduit aux dérivés **7** (50 %) et **8** (50 %) qui ont été séparés par cristallisation fractionnée. La structure de la dione diméthylée **7**, F 270°, spectre infrarouge, $\nu_{CO} = 1\,650\ cm^{-1}$ est établie par RMN ($\delta\ CH_3 = 3{,}68.10^{-6}$). Celle de la méthoxyméthylbenzofuropyridazone **8** est faite par synthèse univoque selon la séquence suivante : l'hydrolyse acide de la dichloro-1.4 benzofuropyridazine ([2]) **9** donne le chloro lactame **10** F 300° (acétonitrile) spectre infrarouge $\nu_{CO} = 1\,665\ cm^{-1}$, $\nu_{NH} = 3\,220\ cm^{-1}$. La structure de **10** est confirmée par sa déshalogénation catalytique qui aboutit à la benzofuropyridazone-1 **11** accessible par voie univoque en cyclisant le carboxy-3 formyl-2 benzofuranne avec l'hydrazine ([2]). La méthylation de **10** effectuée avec le diazométhane donne le dérivé **12** F 210° (acétone) spectre infrarouge ($\nu_{CO} = 1\,680\ cm^{-1}$). Le méthylate de sodium conduit ensuite au dérivé **8** F 135° (acétone); spectre infrarouge $\nu_{CO} = 1\,660\ cm^{-1}$; spectre de RMN : $\delta$ à $3{,}29.10^{-6}$ ($NCH_3$), $3{,}95.10^{-6}$ ($OCH_3$), 7,60 et $8{,}05.10^{-6}$ (H 6, 7, 8, 9).

La dione **1** réagit avec un excès de diazométhane en solution dans l'éther et le méthanol pour conduire à un mélange de trois dérivés monométhylés **5**, **6** et **13** et d'un dérivé diméthylé **14**. Une étude par chromatographie en phase gazeuse donne la composition suivante : 45 % de dérivé **14**, 40 % de dérivé **13** et 15 % des dérivés **5** et **6** identifiés par comparaison avec le mélange obtenu par action du sulfate diméthylique sur la dione **1**.

Seuls les dérivés **13** et **14** ont pu être isolés de ce mélange au moyen de cristallisations et de sublimations fractionnées. La structure de la méthoxybenzofuropyridazone **13** est établie par voie chimique : sa méthylation par le sulfate diméthylique dans la potasse aqueuse conduit à la méthoxyméthylbenzofuropyridazone **8**. La structure du dérivé diméthylé **14** est déduite de la comparaison de ses spectres infrarouges et de RMN avec ceux du dérivé isomère **8**. Le dérivé **14** est sublimable à 170° sous 0,05 mm F 178°; spectre infrarouge $\nu_{CO} = 1\,670\ cm^{-1}$; spectre de RMN : $\delta$ à $3{,}70.10^{-6}$ ($NCH_3$), $4{,}02.10^{-6}$ ($OCH_3$), 7,68 et $8{,}00.10^{-6}$ (H 6, 7, 8, 9).

La synthèse des méthoxybenzofuropyridazones a été tentée par d'autres méthodes. Ainsi, l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique de la diméthoxybenzofuropyridazine **15**, F 130° (acétone) obtenue par substitution du dérivé dichloré **9** est possible. Cependant, elle n'est pas régiosélective et l'analyse, par RMN, du produit de réaction F > 270° (acétone) indique un mélange de 60 % de dérivé **13** et de 40 % de dérivé **16** ($\delta\ CH_3$ à 3,98 et $4{,}00.10^{-6}$).

Les spectres de RMN sont mesurés dans le DMSO-$d_6$. Les microanalyses élémentaires sont en accord avec les structures proposées. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

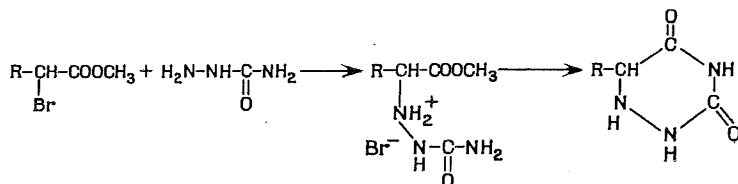
(*) Séance du 23 décembre 1974.

([1]) E. H. HUNTRESS et W. M. HEARON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2762.
([2]) M. ROBBA et M. CUGNON de SEVRICOURT, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 171.

*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
*U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,*
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dioxo-*3.5 *hexahydro triazines-*1.2.4 *par action du semicarbazide sur des bromo-*2 *esters.* Note (*) de MM. **Robert Granet** et **Salomon Piekarski**, présentée par M. Georges Champetier.

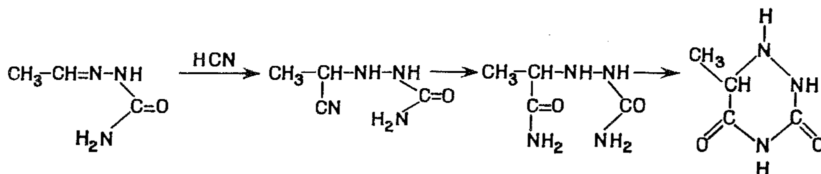

Des dioxo-3.5 hexahydro triazines-1.2.4 ont été synthétisées par la suite de réactions :




R allant de $CH_3$ à $n\ C_{12}H_{25}$. Les spectres de RMN et infrarouge et les dosages fonctionnels sont en accord avec cette structure.


Des dioxo-3.5 alkyl-6 hexahydro triazines-1.2.4 ont été synthétisées par deux voies :

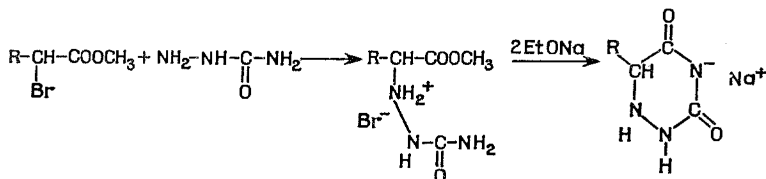
1° A partir du semicarbazide [1] ou du thiosemicarbazide [7] d'un aldéhyde ou d'une cétone.




2° Par hydrogénation de la semicarbazone de l'acide pyruvique et cyclisation [2].

Les réactions du semicarbazide avec les dérivés halogénés n'ont été que peu employées après que Bailey et Read [2] eurent montré que le chloracétate de sodium ne donnait lieu à la formation d'un dérivé monosubstitué qu'avec un très faible rendement. Cependant, Jacquier, Daunis et Viallefond [3] ont obtenu une substitution du brome du diméthylacétal du bromo-2 isobutanal par les dérivés hydraziniques suivants : semicarbazide, thiosemicarbazide, aminoguanidine.

Nous avons entrepris de faire réagir le semicarbazide base sur des bromo-2 esters de façon à obtenir des dérivés triaziniques pouvant être tensioactifs selon le schéma suivant :

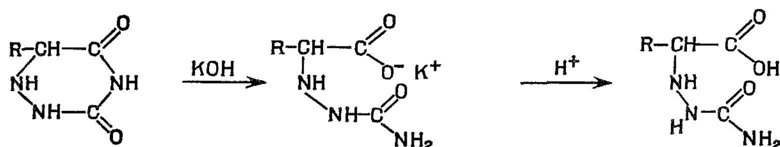


L'avancement de la première réaction est suivi en dosant les ions $Br^-$ par potentiométrie. Cette réaction est lente. Le corps formé $R-CH-COOCH_3$ est identifié par




dosage de la fonction ester puis de la fonction acide carboxylique après saponification.

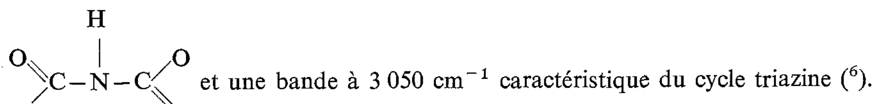
La cyclisation a lieu sous l'influence d'une base forte telle que l'éthylate de sodium. Le produit formé en fin de réaction est le sel de sodium de la dioxo-3.5 alkyl-6 hexahydro triazine-1.2.4. La triazine libre est obtenue par addition de HCl 1 N à la solution mère. Cette triazine est un acide plus faible que l'eau; nous l'avons dosée par saponification, ce qui nous permet de calculer la masse molaire. Le produit extrait après réacidification est identique à celui que l'on obtient par hydrolyse avant cyclisation. Ceci est compatible avec une hydrolyse selon le schéma suivant :




On obtient dans les deux cas l'acide semicarbazido-2 alcanoïque.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE. — En infrarouge, nous observons deux bandes intenses à 1 755 et 1 711 $cm^{-1}$, en accord avec les valeurs observées sur des composés voisins : les alkyl-6 as triazines-1.2.4 à 1 755 et 1 680 $cm^{-1}$ [4] et les pipérazine-diones-2.6 à 1 755 et 1 675 $cm^{-1}$ [5].

Nous notons une bande à 3 240 $cm^{-1}$ attribuable au $\nu_{NH}$ dans l'enchaînement

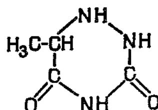



et une bande à 3 050 $cm^{-1}$ caractéristique du cycle triazine [6].

Par RMN, l'intégration montre, pour la dioxo-3.5 méthyl-6 hexahydro triazine-1.2.4 la présence de sept protons, ce qui correspond à la formule $C_4H_7O_3N_2$ : un doublet $\underline{CH_3}-CH$ à $1,15.10^{-6}$; un quadruplet $CH_3-\underline{CH}$ à $3,5.10^{-6}$; un doublet $CH-\underline{NH}$ à $5,4.10^{-6}$.

Les deux autres NH sont à 8,6 et $10,1.10^{-6}$ sans qu'il soit possible de les distinguer. D'autre part, après addition d'eau lourde, les signaux des NH diminuent fortement par échange H–D.

Ces résultats sont en accord avec la structure : dioxo-3.5 méthyl-6 hexahydro triazine-1.2.4.



RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

TABLEAU

| R | Masse molaire | Rdt % global | F (°C) capillaire |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | 129 | 41 | 214 |
| $C_2H_5$ | 143 | 46 | 213 |
| $C_3H_7$ | 157 | 45 | 215 |
| $C_6H_{13}$ | 199 | 50 | 205 |
| $C_{10}H_{21}$ | 255 | 45 | 214 |
| $C_{12}H_{25}$ | 283 | 42 | 212 |

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nous décrivons, à titre d'exemple, la préparation de la dioxo-3.5 décyl-6 hexahydro triazine-1.2.4 et de la dioxo-3.5 méthyl-6 hexahydro triazine-1.2.4.

1° *Semicarbazido*-2 *dodécanoate de méthyle*. — Après divers essais, la méthode suivante a été adoptée : dans une fiole de 250 ml, on introduit 8,6 g (0,075 mole) de chlorhydrate de semicarbazide et 100 ml d'éthanol absolu. On ajoute 14,6 g (0,05 mole) de bromo-2 dodécanoate de méthyle, et on porte à 70°C sous agitation magnétique. Le chlorhydrate de semicarbazide est neutralisé graduellement par 0,075 mole de triéthylamine ajoutée goutte à goutte en 8 h environ. Le lendemain, on introduit à nouveau 0,05 mole de triéthylamine en 8 h pour neutraliser HBr formé. Après évaporation de la moitié environ de l'éthanol et filtration des sels de triéthylamine, le mélange réactionnel est repris par 300 ml de chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau et séchée. Le produit formé est recristallisé dans l'éther de pétrole. On obtient 6,8 g, F 74°C; Rdt 49 %. La triazine ester est saponifiée par la potasse alcoolique 0,1 N pendant 2 h. Un dosage en retour par HCl, 1 N permet d'atteindre M = 286 (M calculée 287).

2° *Acide semicarbazido*-2 *dodécanoïque*. — 2,0 g (0,007 mole) de semicarbazido-2 dodécanoate de méthyle sont mis à reflux pendant 1 h dans 50 ml d'alcool contenant 0,7 g de potasse. La solution est neutralisée par 130 ml de HCl 0,1 N. L'acide semicarbazido-2 dodécanoïque précipite. Après recristallisation dans un mélange alcool-acétone, nous obtenons 1,75 g de cristaux purs, Rdt 90 %; F 147°C. Le dosage par la soude 0,1 N est en accord avec la masse molaire de l'acide semicarbazido-2 dodécanoïque : 273 (M théorique 273).

3° *Dioxo*-3.5 *decyl*-6 *hexahydro triazine*-1.2.4. — 2,0 g (0,007 mole) de semicarbazido-2 dodécanoate de méthyle sont dissous dans 25 ml d'éthanol absolu. D'autre part, on prépare 0,007 mole d'éthanolate de sodium (0,16 g de sodium dans 10 ml d'éthanol) et ajoute l'éthanolate de sodium à la solution d'ester. Après une nuit à température ambiante, on acidifie par HCl 0,1 N et porte à ébullition. Le produit est recristallisé dans un mélange acétone-alcool. On obtient 1,8 g de produit pur Rdt 92 %; F 214°C. Après saponification par KOH alcoolique 0,1 N pendant 1 h, nous dosons en retour par HCl 0,1 N d'où M = 256 (M calculée 255). L'acide ainsi obtenu est dosé par NaOH 0,1 N d'où l'on tire M = 273 (acide semicarbazido-2 dodécanoïque M = 273). F 147°C, ainsi que F de mélange avec un échantillon authentique.

4° *Dioxo*-3.5 *méthyl*-6 *hexahydro triazines*-1.2.4. — Le semicarbazido-2 propanoate est préparé comme précédemment. La cyclisation est faite directement. On ajoute 0,1 mole d'éthanolate de sodium dissous dans 100 ml d'éthanol. La solution est abandonnée 4 h

à la température ambiante puis acidifiée par 100 ml de HCl 1 N; on porte à l'ébullition puis refroidit à +2°C. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient 4,7 g de produit. F 214°C; Litt. ([2]) 214°C; Rdt 41 % par rapport à l'ester bromé. Un dosage par saponification conduit à la masse molaire M = 129,5 (M théorique 129).

*Microanalyse* : $C_4H_7N_3O_2$; calculé %, C 37,19; H 5,47; N 32,60; trouvé C 37,02, H 5,52, N 32,69.

5. *Sel de sodium de la dioxo*-3.5 *hexyl*-6 *hexahydro triazine*-1.2.4. — Le semicarbazido-2 octanoate de méthyle est obtenu selon la méthode décrite pour le semicarbazido-2 dodécanoate de méthyle F 84°C; Rdt 42 %. On fait réagir 2,9 g de cet ester sur l'éthylate de sodium. On abandonne pendant 4 h à la température ambiante et filtre. Le précipité est recristallisé dans l'alcool absolu F 245°C; Rdt 85 %.

Le sel de sodium est dosé par HCl 0,1 N dans l'eau, d'où M = 220 (M calculée 221).

(*) Séance du 13 janvier 1975.

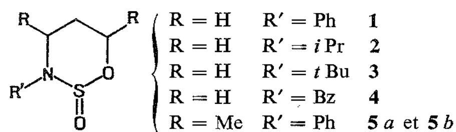
([1]) J. Thiele et J. Bailey, *Ann.*, 303, 1898, p. 75; J. Bailey, *Am. chem. J.*, 28, 1902, p. 387.
([2]) J. Bailey et W. R. Read, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 1764.
([3]) R. Jacquier, J. Daunis, K. Diebel et P. Viallefond, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1606.
([4]) P. Chang, *J. Org. Chem.*, 23, 1957, p. 1951.
([5]) R. Granet et S. Piekarski, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 205.
([6]) R. Jacquier, J. Daunis et P. Viallefond, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3658.
([7]) R. Fusco et S. Rossi, *Gaz. chim. Ital.*, 84, 1954, p. 373.

*Laboratoire de Chimie organique B,*
*U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,*
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle par RMN d'oxo-2 oxathiazannes-1.2.3.* Note (*) de MM. **Louis Cazaux, Pierre Tisnes** et **Claude Roca**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse des spectres RMN de quelques oxo-2 oxathiazannes-1.2.3, hétérocycles nouveaux, conduit, dans tous les cas étudiés, à des conformations chaises anancomères à groupe SO axial; le diméthyl-4-*c*, 6-*t* phényl-3 oxo-2-*r* oxathiazanne-1.2.3, chaise à SO et $Me_4$ axiaux, présente, en particulier, une différence marquée avec le sulfite cyclique correspondant pour lequel un équilibre conformationnel a été mis en évidence. Les angles de torsion des liaisons C—C sont aussi discutés.

Contrairement aux oxo-2 dioxathiannes-1.3.2 ou sulfites cycliques qui ont donné lieu à une abondante littérature [(1) à (5)] les oxo-2 oxathiazannes-1.2.3 ou sulfinamates cycliques n'ont pas encore été décrits à l'exception du *t* Bu-3 oxo-2 oxathiazanne-1.2.3 **3** (6). Nous étudions dans cette Note les composés de formules suivantes :




Ils ont été préparés par cyclisation des aminoalcools-1,3 au moyen du chlorure de thionyle; dans le cas des isomères **5** *a* et **5** *b*, la séparation a été effectuée par CCM.

ANALYSE DES SPECTRES RMN. — 1. *Composés* **1** à **4**. — Ils présentent tous l'enchainement $O-CH_2-CH_2-CH_2-N$. Les massifs des six protons sont remarquablement bien séparés les uns des autres. Nous sommes donc en présence d'un système ABKLXY (l'étiquette A étant attribuée arbitrairement au signal le plus blindé). Pour associer un proton à chaque massif on peut remarquer que l'atome d'oxygène est plus électronégatif que celui d'azote; il provoquera par conséquent un déblindage plus fort sur les protons liés à l'atome de carbone adjacent (7). Dans l'hypothèse d'une forme chaise et en s'aidant des constantes de couplage on détermine la répartition suivante : Y (6*a*), X (6*e*), L (4*a*), K (4*e*), B (5*a*) et A (5*e*). Pour le composé **1**, on observe, grâce à l'effet de toit, une inversion des résonances de $H_{6e}$ et $H_{4a}$ due aux propriétés particulières du groupe phényle. Un affinement des paramètres est obtenu à l'aide du programme LAOCOON III (*cf.* tableau).

2. *Composés* **5** *a* et **5** *b*. — Les protons de ces deux molécules constituent un système $ABKXP_3Q_3$. Un raisonnement identique au précédent permet l'attribution suivante : X (6), K (4), B (5*a* ou 5*e*), A (5*e* ou 5*a*). Les résultats des analyses sont consignés dans le tableau.

DISCUSSION. — 1. *Composés* **1** à **4**. — Les valeurs des constantes de couplage sont très proches de celles relevées pour le triméthylène sulfite qui existe en conformation chaise anancomère à groupe SO axial [(2), (3)]. Le déplacement de l'équilibre conformationnel

TABLEAU

| | Sulfinamate | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 *a* | 5 *b* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Constantes | $É_{Torr}$ (°C) | $136/_{0,7}$ | $106/_{15}$ | $92/_{3}$ | – | – | – |
| | F (°C) | – | – | – | 53 | 76 | – |
| Ultraviolet | Solvant | Éthanol | Cyclo-hexane | – | – | Éthanol | Éthanol |
| | $\lambda_{max}$ (nm) | 242 292 | 199 | – | – | 257 | 240 |
| | ε | 8 200 850 | 2 150 | – | – | 680 | 1 440 |

| | Composé | Solvant | $\delta H_{5e}$ | $\delta H_{5a}$ | $\delta H_{4e}$ | $\delta H_{4a}$ | $\delta H_{6e}$ | $\delta H_{6a}$ | $J_{4a-5a}$ | $J_{4a-5e}$ | $J_{6a-5a}$ | $J_{6a-5e}$ | $J_{4e-5a}$ | $J_{4e-5e}$ | $J_{6e-5a}$ | $J_{6e-5e}$ | $J_{4e-6e}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| RMN (*) | **1** | $CCl_4$ | 1,61 | 2,32 | 3,07 | 4,13 | 3,76 | 4,78 | 12,8 | 2,8 | 12,9 | 2,7 | 4,5 | 2,9 | 4,8 | 1,7 | 1,5 |
| | | $CD_3N$ | 1,74 | 2,35 | 3,21 | 4,12 | 3,90 | 4,79 | 12,8 | 2,8 | 12,8 | 2,7 | 4,4 | 2,9 | 4,9 | 1,9 | 1,4 |
| | **2** | $CCl_4$ | 1,64 | 2,20 | 2,67 | 3,59 | 3,72 | 4,70 | 12,6 | 2,8 | 12,9 | 2,6 | 4,6 | 2,9 | 4,8 | 1,7 | 1,5 |
| | **3** | $CCl_4$ | 1,67 | 2,18 | 2,79 | 3,61 | 3,68 | 4,66 | 12,9 | 2,9 | 13,1 | 2,7 | 4,5 | 3,1 | 4,6 | 1,7 | 1,2 |
| | **4** | $CCl_4$ | 1,48 | 2,21 | 2,57 | 3,53 | 3,73 | 4,72 | 12,7 | 2,8 | 12,9 | 2,6 | 4,5 | 2,9 | 4,7 | 1,8 | 1,5 |
| | **5** *a* | $CCl_4$ | 1,75 | 1,70 | Me | 4,26 | Me | 5,09 | 11,2 | 2,8 | 11,6 | 2,1 | – | – | – | – | – |
| | | $CD_3CN$ | 1,87 | 1,72 | Me | 4,30 | Me | 5,10 | 11,5 | 2,8 | 11,7 | 2,3 | – | – | – | – | – |
| | **5** *b* | $CCl_4$ | 1,81 | 2,20 | 3,86 | Me | Me | 5,15 | – | – | 10,7 | 2,6 | 5,4 | 2,8 | – | – | – |
| | | $CD_3CN$ | 1,92 | 2,21 | 3,97 | Me | Me | 5,18 | – | – | 10,9 | 2,5 | 5,1 | 3,0 | – | – | – |

(*) Les spectres ont été enregistrés à 100 MHz en solution à 20 %, la référence interne étant le TMS.

Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million et les constantes de couplage en hertz.

vers une seule forme est, de plus, justifié pour le dérivé **1** par l'invariance des constantes de couplage quelle que soit la polarité du solvant.

L'existence d'un couplage à longue distance $^4J_{4e-6e} \sim 1{,}5$ Hz n'est possible que lorsque les liaisons H—C—C—C—H ont une disposition en W (8), ce qui est le cas dans la forme chaise et exclut une conformation croisée.

Les déplacements chimiques des protons $H_{6a}$ ($\sim 4{,}7.10^{-6}$) et $H_{6e}$ ($\sim 3{,}7.10^{-6}$) sont à rapprocher de ceux des protons correspondants du triméthylène sulfite : 4,86 et $3{,}82.10^{-6}$ (2). L'écart $\delta_{6a}-\delta_{6e} = 1{,}0.10^{-6}$ est caractéristique d'un groupe SO axial; il serait à peu près nul pour un SO équatorial (9).

La conformation chaise à SO axial est donc la plus probable.

2. *Composés* **5** *a* et **5** *b*. — Les constantes de couplage de **5** *a* (deux grandes d'environ 11,5 Hz et deux petites d'environ 2,5 Hz) sont compatibles avec la configuration 2-*r*, 4-*t*, 6-*t* et une conformation chaise anancomère. De même, pour le composé **5** *b* les J observés permettent de déterminer la configuration 2-*r*, 4-*c*, 6-*t* et une conformation chaise anancomère à groupe méthyle axial en position 4. En outre, toutes ces constantes ne sont pas affectées par un effet de solvant.

Si l'analogie structurale avec les sulfites cycliques reste toujours valable pour le dérivé **5** *a*, elle ne l'est plus pour **5** *b*. En effet, le diméthyl-4,6 oxo-2 dioxathianne-1.3.2 *trans* se trouve en équilibre conformationnel faisant intervenir dans $CCl_4$ des formes chaise à SO axial, croisée à SO intermédiaire et chaise inverse à SO équatorial et cet équilibre est fortement déplacé dans l'acétonitrile vers ces deux dernières formes (4).

En comparant les déplacements chimiques du proton $H_{6a}$ dans les sulfinamates (**5** *a* : $\delta = 5{,}09.10^{-6}$ et **5** *b* : $\delta = 5{,}15.10^{-6}$) et dans les diméthyl-4.6 oxo-2 dioxathiannes-1.3.2 de configuration 2-*r*, 4-*t*, 6-*t* à SO axial ($4{,}94.10^{-6}$) et 2-*r*, 4-*c*, 6-*c* à SO équatorial ($4{,}54.10^{-6}$) (9) nous pouvons faire une attribution axiale pour la liaison S=O.

Nous avons confirmé toutes ces déterminations de structure par l'étude de l'effet d'un sel d'europium sur les déplacements chimiques des protons (10).

3. *Calcul des angles de torsion des liaisons* C—C. — Il est effectué pour le côté oxygène ($\psi_O$) et pour le côté azote ($\psi_N$) selon la méthode III *bis* décrite dans la référence (11). Les valeurs de $\psi$ des composés **1** à **4** ($\psi_O$ = 54-59° et $\psi_N$ = 62-63°) calculées chacune à partir de quatre constantes J sont assez précises ($\pm$ 2°) et indiquent une dissymétrie qu'on retrouve bien sur modèle Dreiding; pour les deux autres sulfinamates nous disposons seulement de 2 J et obtenons une valeur indicative de $\psi$ (**5** *a* : $\psi_O$ = 63° et $\psi_N$ = 56°; **5** *b* : $\psi_O$ = 55° et $\psi_N$ = 52°). Deux angles simultanément proches de 53° dans **5** *b* peuvent rendre compte du relèvement de $Me_{4a}$ pour diminuer les interactions syn-axiales $Me_{4a} \ldots H_{6a}$ et $Me_{4a} \ldots SO_a$. Ces dernières ne sont, en effet, pas assez fortes pour déstabiliser la forme chaise comme dans le sulfite cyclique correspondant; les longueurs de liaison C—N et N—S plus grandes que C—O et O—S, leur polarité ainsi que l'état d'hybridation de l'azote peuvent intervenir dans l'explication de ce résultat.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) L. Cazaux et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 773 et références citées.
(2) C. H. Green et D. G. Hellier, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1972, p. 458.
(3) G. Wood, G. W. Buchanan et H. H. Miskow, *Canad. J. Chem.*, 50, 1972, p. 521.
(4) P. Maroni et L. Cazaux, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1660.
(5) L. Cazaux et P. Maroni, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3667.

(6) J. A. DEYRUP et C. L. MOYER, *J. Org. Chem*, 34, 1969, p. 175.
(7) J. DURRIEU, R. KRAEMER et J. NAVECH., *Org. Magn. Reson.*, 5, 1973, p. 407.
(8) M. BARFIELD et B. CHAKRABARTI, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 757.
(9) P. MARONI, L. CAZAUX, J. P. GORRICHON, P. TISNES et J. G. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(10) C. ROCA, *Thèse doctorat de spécialité*, Toulouse, 1973.
(11) L. CAZAUX et J. NAVECH, *Org. Magn. Reson.* (sous presse).

*Laboratoire*
*de Synthèse et Physicochimie organique,*
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le lyaloside, nouveau gluco-alcaloïde isolé du* Pauridiantha lyalli *Brem* (*Rubiacées*). Note (*) de MM. **Joël Levesque**, **Jean-Louis Pousset** et **André Cavé**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La structure du lyaloside, nouveau gluco-alcaloïde isolé du *Pauridiantha lyalli*, a pu être déterminée grâce aux méthodes physiques de détermination de structure et en particulier à l'étude de son spectre de résonance magnétique nucléaire à 240 MHz.

Dans notre dernière publication sur les alcaloïdes de type harmane-dihydropyridine [1] des écorces de racines du *Pauridiantha lyalli*, l'isolement d'un gluco-alcaloïde précurseur de ces alcaloïdes avait été indiqué. L'isolement et la structure de ce nouveau produit font l'objet de la présente Note.

Les écorces de racines sont traitées par l'éthanol à l'ébullition. L'extrait obtenu par évaporation est directement chromatographié sur une colonne de silice. Par élution avec l'éther-méthanol (10 %) on obtient le lyaloside (Rdt 10 g/kg).

Le lyaloside cristallise dans le méthanol, F 168-169°, $[\alpha]_D^{20} - 202°$, ($c = 1$; méthanol).

Le spectre ultraviolet $\lambda_{max}$ (nm) (log ε) : 234 (4,60); 288 (4,20); 350 (3,60) est caractéristique d'un dérivé de l'harmane.

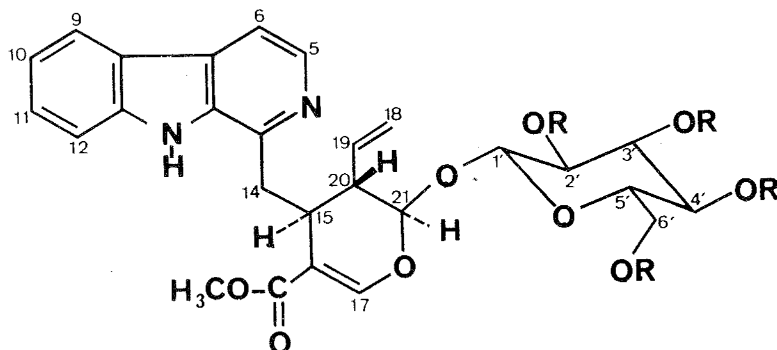
Le spectre infrarouge comporte une bande à 1 685 $cm^{-1}$ caractéristique d'un groupement ester carboxylique conjugué.

Le spectre de masse présente un pic moléculaire $M^+$ à *m/e* 526 ($C_{27}H_{30}N_2O_9$) et des pics à 363 et 346 ($M^+$ — une molécule d'hexose). D'autre part un pic à *m/e* 182 confirme la partie harmane de la molécule.

Par hydrolyse à pH 5 par la β-glucosidase on obtient en effet du β-D-glucose, ce qui confirme la nature hétérosidique du produit.

Par acétylation par le mélange anhydride acétique-pyridine, on obtient un tétraacétate F 156°-157°, $[\alpha]_D^{20} = -78°$ ($c = 1$; $CHCl_3$), dont le spectre de masse présente des pics à *m/e* : 694 ($M^+$), 635 ($M^+ - OCOCH_3$), 363 et 347 ($M^+$ — sucre tétraacétylé) et 182 (noyau harmane).

A ce stade de la recherche, les données spectrales et les données biogénétiques permettaient de supposer les structures I et II pour ce gluco-alcaloïde et son dérivé acétylé.




I R = H lyaloside, II R = Ac lyaloside acétylé.

TABLEAU

*Résonance magnétique nucléaire à 240 MHz*

| I lyaloside ($d_6$-DMSO) | | | II lyaloside acétylé ($CDCl_3$) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Protons | Déplacement chimique ($10^{-6}$) | Constante de couplage (Hz) | Protons | Déplacement chimique ($10^{-6}$) | Constante de couplage (Hz) |
| 5 | 8,45 (d) | $J_{5-6} = 5$ | 5 | 8,35 (d) | $J_{5-6} = 5$ |
| 9 | 8,40 (d) | $J_{9-10} = 8$ | 9 | 8,20 (d) | $J_{9-10} = 8$ |
| 6 | 8,05 (d) | $J_{6-5} = 5$ | 6 | 7,85 (d) | $J_{6-5} = 5$ |
| 12 | 7,75 (d) | $J_{12-11} = 8$ | 12 | 7,70 (d) | $J_{12-11} = 8$ |
| 10 | 7,70 (dd) | $J_{10-9} = J_{10-11} = 8$ | 10 | 7,65 (dd) | $J_{10-9} = J_{10-11} = 8$ |
| 17 | 7,60 (s) | – | 17 | 7,50 (s) | – |
| 11 | 7,40 (dd) | $J_{10-11} = J_{11-12} = 8$ | 11 | 7,40 (dd) | $J_{10-11} = J_{11-12} = 8$ |
| 19 | 5,95 (m) | $J_{19-18a} = 17,5$<br>$J_{19-18b} = 9,5$<br>$J_{19-20} = 9,5$ | 19 | 5,90 (m) | $J_{19-18a} = 17,5$<br>$J_{19-18b} = 9,5$<br>$J_{19-20} = 9,5$ |
| 21 | 5,80 (d) | $J_{20-21} = 5$ | 21 | 5,50 (d) | $J_{20-21} = 5$ |
| 2′<br>3′<br>4′<br>6′ OH | 5,33 (s)<br>5,24 (s)<br>5,20 (s)<br>4,80 (m) | – | – | – | – |
| 18 *b* | 5,30 (d) | $J_{18b-19} = 9,5$ | 18 *b* | 5,25 (d) | $J_{18b-19} = 9,5$ |
| 18 *a* | 5,10 (d) | $J_{18a-19} = 17,5$ | 18 *a* | 4,95 (d) | $J_{18a-19} = 17,5$ |
| 2′ à 6′ | 4,05 à 3,80 (m) | – | 2′ à 4′ | 5,25 à 4,85 (m) | – |
| 1′ | 4,85 (d) | $J_{1'-2'} = 7,5$ | 1′ | 4,85 (d) | $J_{1'-2'} = 7,5$ |
| – | – | – | 6′ *a* | 4,30 (m) | $J_{6'a-5'} = 4$<br>$J_{6'a-6'b} = 12$<br>$J_{6'b-5'} = 1$ |
| – | – | – | 6′ *b* | 4,10 (m) | |
| $CH_3$–COO– | 3,85 (s) | – | $CH_3$–COO | 3,85 (s) | – |
| 14 *a*<br>14 *b*<br>15 | 3,50 à 3,40 (m) | – | 14 *a*<br>14 *b*<br>15 | 3,40 à 3 (m) | – |
| 20 | 3,05 (m) | $J_{20-19} = 9,5$<br>$J_{20-21} = 5$<br>$J_{20-15} = 3,5$ | 20 | 2,60 (m) | $J_{20-19} = 9,5$<br>$J_{20-21} = 5$<br>$J_{20-15} = 3,5$ |
| – | – | – | 5′ | 3,70 (m) | $J_{5'-6'a} = 4$<br>$J_{5'-6b'} = 1$ |
| – | – | – | $CH_3$–CO–O | 2,20<br>2,04 (4 s)<br>2,00 | – |

Les examens des spectres de résonance magnétique nucléaire du glucoside dans le $d_6$-DMSO et celui du dérivé acétylé dans le $CDCl_3$ effectués à 240 MHz (²) et l'étude des constantes de couplage ont permis d'attribuer la stéréochimie de chacun des carbones en particulier 15, 20 et 21 (*voir* tableau).

En effet, le proton situé en 20 présente dans le glucoside et son dérivé acétylé un couplage avec le proton en 15 (J = 3,5 Hz) caractéristique d'un couplage *e-e* et avec le proton en 21 (J = 5 Hz) caractéristique également d'un couplage *e-e*, la valeur de celui-ci étant légèrement augmentée en raison de la proximité des deux atomes d'oxygène. Si le proton situé en 15 est α, ce qui est une donnée générale de la biogenèse, les autres protons en 20 et 21 doivent donc avoir la configuration 20 β et 21 α indiquée sur la formule I.

Cette structure est très proche de celle d'un gluco-alcaloïde qui vient d'être extrait d'une autre rubiacée le *Palicourea alpina* (³).

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(¹) J. Levesque, J. L. Pousset et A. Cavé, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1053.

(²) Les spectres de RMN du proton ont été effectués par le docteur G. Massiot sur un appareil prototype fonctionnant à 240 MHz dans le service du professeur Sauzade. Pour une description de l'appareil *voir* (⁴).

(³) K. L. Stuart et R. W. Woo-Ming, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 3853.

(⁴) M. Sauzade et S. K. Kan, *Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, N. Y. 1973, p. 1.

J. L. et J. L. P. :
*U. E. R. mixte de Médecine et de Pharmacie,*
34, *rue du Jardin-des-Plantes,*
86000 *Poitiers;*

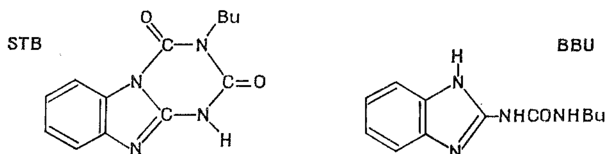
J. L. P. et A. C. :
*U. E. R. de Chimie thérapeutique,*
*Centre d'Études pharmaceutiques,*
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme d'hydrolyse du butylcarbamoyl-*1 *benzimidazole carbamate de méthyle en solution alcaline.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Calmon** et **Daniel Sayag**, présentée par M. Georges Champetier.

En milieu alcalin, le butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle est converti en une benzimidazole-triazine par une réaction d'élimination du type $E_1cB$. L'espèce réactive est la forme anionique du substrat, qui résulte de l'arrachement d'un proton sur l'azote du groupement carbamate de méthyle.

White et coll. (1) ont montré qu'en milieu alcalin, le butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle (bénomyl) est converti en butyl-3-dioxo-2.4-*s*-triazino [1.2 *a*] benzimidazole (STB). Cette conversion est rapide et quantitative.

Les mêmes auteurs ont également observé, dans les solutions alcalines de STB, la précipitation d'un autre dérivé dont la quantité augmente avec le temps, la température et l'alcalinité : ce dérivé qui résulte de l'ouverture du cycle triazine du STB, a été isolé et caractérisé comme étant le (butyluréido-3)-2-benzimidazole (BBU).




Dans une Note précédente (2), nous avons mis en évidence l'influence du pH sur la cinétique d'hydrolyse du bénomyl. De nouvelles données expérimentales nous permettent de préciser les mécanismes réactionnels en milieu basique.

Résultats. — Les résultats obtenus à 25°C dans des mélanges eau-méthanol (50 : 50 v/v) de force ionique 1, permettent de tracer la courbe de variation du logarithme de la constante de vitesse observée, du pseudo-premier ordre, en fonction du pH : figure 1.

Cette courbe présente entre pH 7,5 et 10,5 une zone d'inflexion qui semble traduire une variation du degré d'ionisation du substrat en fonction du pH et qui indique surtout un changement de mécanisme par rapport aux milieux acides ou neutres. La constante de vitesse est indépendante du pH entre pH 10,5 et 12; dans ce domaine de pH, on n'observe pas de catalyse basique générale. Au-delà de pH 12, le graphe $k_{obs} = f([OH^-])$ montre que la constante de vitesse est proportionnelle à la concentration en ions $OH^-$, d'où une loi cinétique de la forme $k_{obs} = k_3 + k_4 [OH^-]$ avec $k_3 = 8{,}2.10^{-4}\ s^{-1}$ et $k_4 = 3.10^{-3}\ s^{-1}.M^{-1}.l$.

L'examen détaillé des spectres ultraviolets obtenus en fin de réaction, entre pH 10 et 14, indique que le produit final est le STB et non pas le benzimidazole carbamate de méthyle (BCM) comme en milieu acide. Par contre, entre pH 7 et 10, on note une participation de plus en plus faible du BCM dans les spectres obtenus.

Enfin, pour des conditions expérimentales identiques à celles de l'étude cinétique, nous avons déterminé un pK du bénomyl de 10,15 au point d'inflexion de la courbe de variation de la densité optique à 300 nm en fonction du pH.

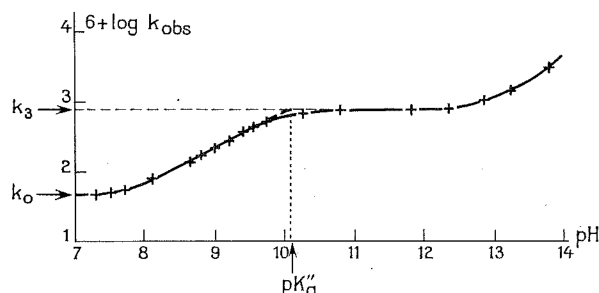
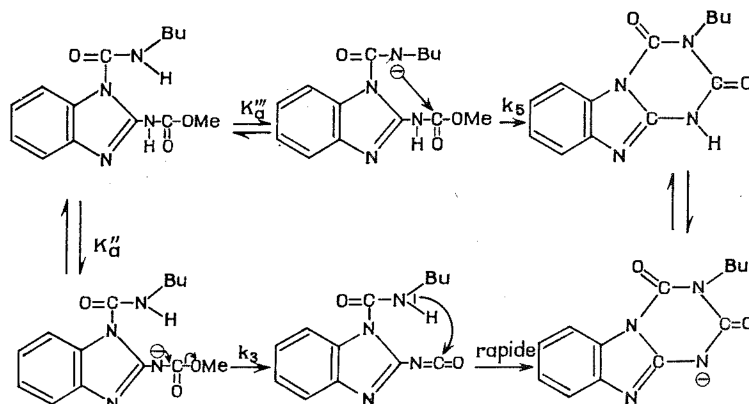



Fig. 1. — Hydrolyse du butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle : variation du logarithme de la constante de vitesse avec le pH ($7 < pH < 14$).

DISCUSSION. 1° *Milieux modérément alcalins* ($pH < 12$). — Les résultats obtenus peuvent être expliqués par deux mécanismes réactionnels différents qui, cependant, ne peuvent être distingués l'un de l'autre cinétiquement, la loi de vitesse étant de la forme $k_{obs} = k\ K_a/(K_a + a_H)$. Dans les deux cas, l'espèce réagissante est le forme anionique du substrat, mais l'arrachement d'un proton peut théoriquement se faire sur l'azote du groupe butylcarbamoyle ou sur l'azote du groupe carbamate de méthyle.



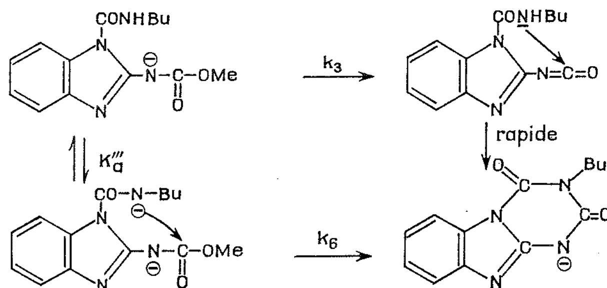

Pour lever l'indétermination entre ces deux mécanismes réactionnels, nous avons précisé la position du proton le plus mobile. Lorsqu'on incorpore de l'eau lourde à une solution de bénomyl dans le deutériochloroforme, on constate, sur le spectre de RMN, la disparition du signal correspondant à l'hydrogène de l'azote du groupe carbamate de méthyle ($\delta = 11,4.10^{-6}$) ([3]). De plus, l'hydrogène de l'azote du radical butylcarbamoyle se traduit en RMN par un triplet élargi ([3]), ce qui confirme qu'il est peu mobile. Donc, en milieu modérément alcalin, le mécanisme de conversion du bénomyl en STB que nous proposons est une élimination du type $E_1cB$ suivi d'une cyclisation rapide.

La courbe $\log k_{obs} = f(\text{pH})$ permet une détermination cinétique du $pK''_a$ du substrat. L'intersection de la portion de droite précédant le palier avec la droite horizontale $\log k_{obs} = \log k_3$, tracée entre pH 10,5 et 12, fournit une valeur voisine de 10,15 pour $pK''_a$. Cette valeur concorde parfaitement avec celle que nous avons déterminée, dans les mêmes conditions de milieu, par voie spectrophotométrique.

La droite de raccordement entre pH 8 et 9,5 n'a cependant pas une pente égale à 1, comme on devrait s'y attendre, car, dans ce domaine de pH, il y a changement de mécanisme réactionnel : lorsque le pH est inférieur à $pK''_a$, il y a compétition entre le mécanisme de catalyse intramoléculaire spontanée décrit en milieu acide [4] et le mécanisme d'élimination du type $E_1cB$; au fur et à mesure que le pH se rapproche de $pK''_a$, ce dernier mécanisme devient prépondérant, ce que confirme l'examen détaillé des spectres obtenus en fin de réaction dans ce domaine de pH.

2° *Milieux fortement alcalins* (pH > 12). — En milieu fortement alcalin, l'allure ascendante de la courbe $\log k_{obs} = f(\text{pH})$ caractérise un nouveau changement de mécanisme réactionnel au cours duquel une nouvelle ionisation du substrat semble être mise en jeu. En outre le schéma réactionnel doit rendre compte de la loi de vitesse observée pour des pH > 12 : $k_{obs} = 8{,}2.10^{-4}+3.10^{-3}\,[OH^-]$.

Pour expliquer ces résultats, nous avançons l'interprétation suivante : dans cette zone de pH, le bénomyl existe sous deux formes, mono ou dianion, en équilibre et toutes deux réactives :




La loi de vitesse écrite à partir de ce schéma $k_{obs} = k_3+k_6\,(K'''_a/K_e)\,[OH^-]$ est bien de la forme de celle observée expérimentalement.

3° *Mise en évidence d'une réaction secondaire.* — En milieu très fortement alcalin ($[OH^-] \geqq 1{,}0$), après la conversion rapide du bénomyl en STB, on assiste au développement d'une nouvelle réaction, beaucoup plus lente, d'ordre un par rapport à $OH^-$. L'ouverture du cycle triazine du STB se traduit par l'apparition de BBU dans le milieu réactionnel. Cette interprétation correspond aux faits observés par White et coll. [1]. L'attaque nucléophile de l'ion $OH^-$ sur le carbonyle voisin de l'atome d'azote $N_1$ du benzimidazole provoque l'ouverture du cycle triazine du STB, qui est suivie d'une décarboxylation rapide. Cette réaction de conversion du STB en BBU est beaucoup plus lente que le mécanisme $E_1cB$ décrit ci-dessus :

pour $[OH^-] = 1{,}0$ : $k_{obs} = 0{,}2.10^{-4}\ s^{-1}$;

pour $[OH^-] = 7{,}0$ : $k_{obs} = 2.10^{-4}\ s^{-1}$.

Les mécanismes réactionnels mis en évidence ont un certain intérêt pratique car le bénomyl peut, dans certaines circonstances, se trouver dans des milieux alcalins.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) E. R. WHITE, E. A. BOSE, J. M. OGAWA, B. T. MANJI et W. W. KILGORE, *J. Agr. Food Chem.*, 21, 1973, p. 616.

(2) J. P. CALMON et D. SAYAG, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 875.

(3) L. H. KEITH et A. L. ALFORD, *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, 53, 1970, p. 157.

(4) J. P. CALMON et D. SAYAG, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 833.

*Laboratoire de Chimie organique-biologique*
*et de Physicochimie du Sol,*
*École Nationale Supérieure agronomique,*
145, *avenue de Muret,*
31076 *Toulouse Cedex.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par analyse calorimétrique différentielle de la formation et de la décomposition thermique de* $La_2CrO_6$. Note (*) de MM. **René Berjoan**, **Gilbert Benezech**, **Jean-Pierre Coutures** et **Marc Foex**, présentée par M. Georges Chaudron.

En complément à une étude thermogravimétrique du processus de décomposition de l'oxychromate de lanthane, on présente dans ce qui suit les résultats obtenus par analyse calorimétrique différentielle permettant une meilleure interprétation des mécanismes réactionnels mis en jeu.

L'analyse thermogravimétrique a permis de montrer que la thermolyse de $La_2CrO_6$ en présence de $La_2O_3$ s'effectue à partir de 880 + 5°C sous 830 mbar d'oxygène [1]. Cette décomposition a lieu à partir de 790 ± 5°C sous balayage d'argon ($10.10^{-6}$ $O_2$). Cependant le processus de décomposition thermique de ce composé se révèle différent

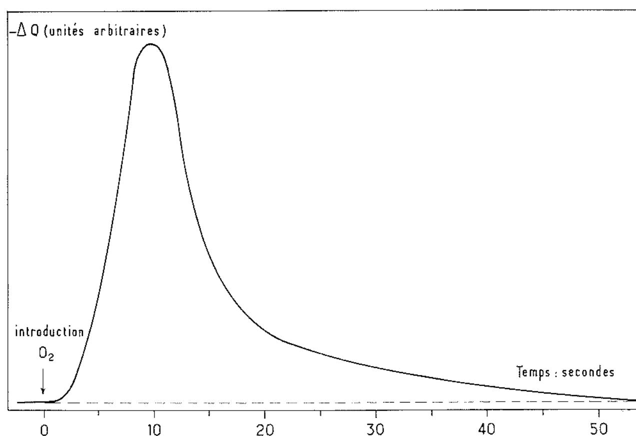
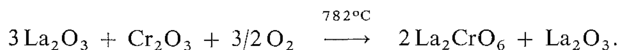



Fig. 1. — Effet thermique de la réaction



$$3\,La_2O_3 + Cr_2O_3 + 3/2\,O_2 \xrightarrow{782^\circ C} 2\,La_2CrO_6 + La_2O_3.$$

lorsque cette décomposition est effectuée en présence d'oxyde de lanthane $La_2O_3$ [1]. Une méthode d'analyse calorimétrique différentielle nous a permis de mettre en évidence les différentes étapes de la thermolyse de $La_2CrO_6$, soit pur, soit en présence de $La_2O_3$.

Le détecteur calorimétrique utilisé [2] est du type fluxmétrique, il comprend deux creusets en alumine, placés dans l'axe d'un fourreau cylindrique également en alumine. Un faisceau de 17 thermocouples différentiels (Pt/Rh 20 %-Pt/Rh 40 %) placés dans des bifilaires, solidaires du fourreau, relie les deux creusets (mesure et référence) qui n'ont aucun contact direct avec le fourreau. Cet ensemble est placé à l'intérieur d'un tube laboratoire en alumine équipant un four à résistance chauffante en graphite.

Pour nos expériences, le creuset supérieur (mesure) reçoit un creuset platine (volume utile 50 $mm^3$) contenant 1 g de produit. Nous avons opéré sous débit d'oxygène ou d'argon (3 l/h), la vitesse de montée en température étant de 3°C/mn. On étalonne cet ensemble calorimétrique en se plaçant dans des conditions opératoires identiques et en utilisant des masses d'argent et d'or connues. Ces opérations permettent de contrôler le signal du thermocouple de mesure de la température ($T_{f\,Ag} = 1\,235$ K, $T_{f\,Au} = 1\,337{,}6$ K) ([3]),

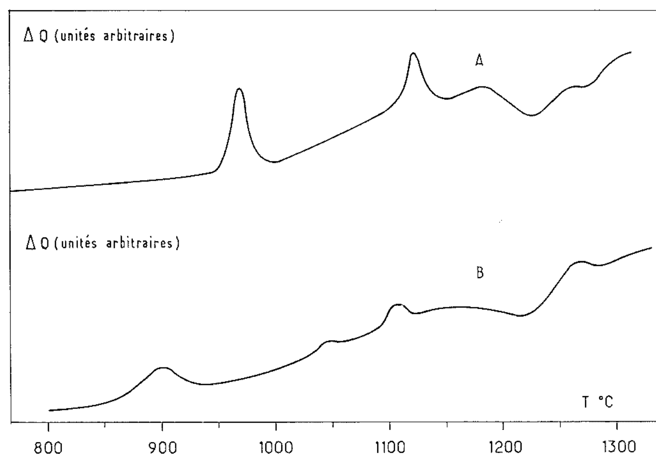


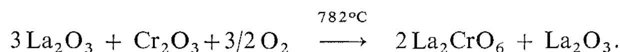

Fig. 2

(A) Courbe d'analyse calorimétrique différentielle de la décomposition thermique de $La_2CrO_6$ pur.

(B) Courbe d'analyse calorimétrique différentielle de la décomposition thermique de $La_2CrO_6$ dans un mélange de composition $1La_2O_3$-$1Cr_2O_3$.

et d'obtenir une indication des quantités de chaleur mises en jeu dans les phénomènes étudiés en prenant pour références les chaleurs de fusion de l'argent et de l'or ($\Delta H_{f\,Ag} = 2\,700$ cal/at.g, $\Delta H_{f\,Au} = 2\,955$ cal/at.g) ([4]).

La figure 1 représente la courbe d'analyse calorimétrique différentielle obtenue au cours de la formation de $La_2CrO_6$ à partir d'un mélange contenant 75 moles % $La_2O_3$ et 25 moles % $Cr_2O_3$ chauffé à 782°C, sous 830 mbars d'oxygène. Cette réaction s'écrit :



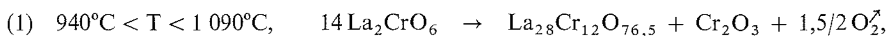
$$3\,La_2O_3 + Cr_2O_3 + 3/2\,O_2 \xrightarrow{782^\circ C} 2\,La_2CrO_6 + La_2O_3.$$

L'examen de la figure 1 montre que cette réaction est très rapide et se termine au bout de 50 mn. D'autre part, cette réaction est exothermique, l'enthalpie de formation de $La_2CrO_6$ ($\Delta H^0_{1055}$) peut être évaluée à cette température à $-36 \pm 2$ kcal/mole.

La figure 2 représente deux courbes d'analyse calorimétrique différentielle obtenues au cours de la décomposition thermique de $La_2CrO_6$ pur (*fig.* 2 A), et de $La_2CrO_6$ dans un mélange équimoléculaire $La_2O_3$-$La_2CrO_6$ (*fig.* 2 B). On voit sur la figure 2 A, que la thermolyse de $La_2CrO_6$ pur s'accompagne d'un important phénomène endothermique présentant des accidents qu'on peut relier à la formation des différents composés précédemment mis en évidence ([1]).

Dans une première étape on note un effet endothermique brutal à partir de 940 ± 5°C. Cet effet endothermique est lié à la transformation de $La_2CrO_6$ en $La_{28}Cr_{12}O_{76,5}$, le nombre d'oxydation du chrome dans ce composé étant toujours légèrement inférieur à VI. Une dérive endothermique régulière succède à l'effet précédent : elle peut être attribuée à la même transformation, mais aussi à une perte d'oxygène de la phase $La_{28}Cr_{12}O_{76,5}$.

On peut écrire les réactions

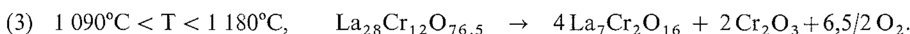


$$(1)\quad 940°C < T < 1\,090°C, \qquad 14\,La_2CrO_6 \rightarrow La_{28}Cr_{12}O_{76,5} + Cr_2O_3 + 1,5/2\,O_2\nearrow,$$



$$(2)\qquad 16\,La_2CrO_6 \rightarrow La_{28}Cr_{12}O_{76,5} + 4\,LaCrO_3 + 15/4\,O_2,$$

Un second effet endothermique est observé à 1 090 ± 5°C. L'analyse des produits trempés après chauffage à 1 100°C montre la présence de $La_7Cr_2O_{16}$, autre forme de l'oxychromate de lanthane. Ceci permet d'écrire la réaction



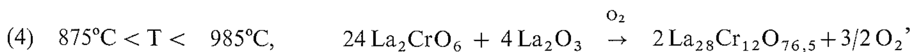
$$(3)\quad 1\,090°C < T < 1\,180°C, \qquad La_{28}Cr_{12}O_{76,5} \rightarrow 4\,La_7Cr_2O_{16} + 2\,Cr_2O_3 + 6,5/2\,O_2.$$

Les réactions (1) et (2) sont purement théoriques, l'analyse radiocristallographique des composés obtenus qui met en évidence la formation de $LaCrO_3$ après des traitements thermiques identiques est en faveur de la réaction (2) dans le domaine de température inférieure à 1 090°C.

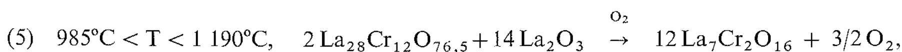
Au-delà de 1 180°C, $La_7Cr_2O_{16}$ se dissocie et il se forme simultanément un mélange de $LaCrO_3$ et $La_2O_3$; ceci explique la complexité de la courbe d'analyse calorimétrique différentielle à partir de cette température.

Sur la figure 2 B, on voit que les étapes de la thermolyse de $La_2CrO_6$ se retrouvent lorsqu'on est en présence de $La_2O_3$. Cependant $La_2O_3$ réagit sur les différentes formes de l'oxychromate pour donner les formes qui étaient stables à température plus élevée au cours de la décomposition de $La_2CrO_6$ pur.

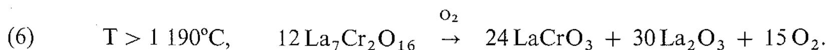
Si on associe les résultats calorimétriques de la figure 2 B avec les études thermogravimétriques antérieures et les analyses des produits trempés, on peut en présence d'excès d'oxyde de lanthane écrire les équilibres



$$(4)\quad 875°C < T < 985°C, \qquad 24\,La_2CrO_6 + 4\,La_2O_3 \xrightarrow{O_2} 2\,La_{28}Cr_{12}O_{76,5} + 3/2\,O_2,$$



$$(5)\quad 985°C < T < 1\,190°C, \qquad 2\,La_{28}Cr_{12}O_{76,5} + 14\,La_2O_3 \xrightarrow{O_2} 12\,La_7Cr_2O_{16} + 3/2\,O_2,$$



$$(6)\quad T > 1\,190°C, \qquad 12\,La_7Cr_2O_{16} \xrightarrow{O_2} 24\,LaCrO_3 + 30\,La_2O_3 + 15\,O_2.$$

Les réactions (4), (5) et (6) sont obtenues effectivement par traitements thermiques aux températures indiquées.

*En conclusion*, l'étude calorimétrique différentielle complète les informations obtenues sur le système $La_2O_3$-$Cr_2O_3$-$O_2$. Elle permet surtout de montrer que les oxychromates $La_{28}Cr_{12}O_{76,5}$ et $La_7Cr_2O_{16}$ apparaissent à des températures différentes suivant que $La_2CrO_6$ est chauffé en présence d'oxyde de lanthane ou non. De plus, cette étude a permis d'évaluer de façon plus précise les domaines de stabilité des différentes formes de l'oxychromate de lanthane.

Notons que les compositions de oxychromates $La_{28}Cr_{12}O_{76,5}$ et $La_7Cr_2O_{16}$ ont été évaluées soit par analyse thermogravimétrique, soit par réduction de ces phases pures. Ces compositions sont susceptibles de légères variations en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Une étude magnétique de ces deux composés est en cours afin d'obtenir des informations sur les états d'oxydation du chrome dans ce type de composés.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) R. Berjoan, J. P. Traverse et J. P. Coutures, *Rev. Chim. min.*, 10, 1973, p. 309.
(2) M. Gaune-Escard et J. P. Bros, *Symposium en Physico Chemical Techniques at High Temperatures*, Baden par Vienne, Autriche, VII, 3-7 septembre 1973, p. 174.
(3) Dr. Stull et G. C. Sinke, *Métrologia*, 5, 1969, p. 35.
(4) *Amer. Chem. Soc.*, 1956,

*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.,*
B. P. n° 5, *Odeillo,*
66120 *Font-Romeu.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure électronique en série benzothiazolique : Spectres photoélectroniques et calculs* C. N. D. O. Note (*) de MM. **Gérard Salmona**, **Robert Faure** et **Emile-Jean Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

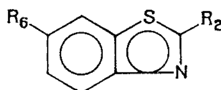
Les potentiels d'ionisation des benzothiazoles substitués ont été mesurés par spectroscopie photoélectronique aux fréquences ultraviolettes et comparés aux valeurs calculées à partir des modèles théoriques relevant des méthodes CNDO/2 et CNDO/S.

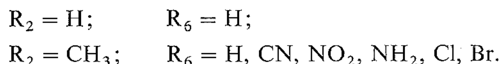
En première approximation, les résultats de la spectroscopie photoélectronique peuvent être directement comparés aux valeurs propres de l'état fondamental [(1), (2), (3)].

En effet, selon le théorème de Koopmans (4), le potentiel d'ionisation moléculaire vertical est égal, au signe près, à l'énergie associée à la plus haute orbitale moléculaire occupée.

Pour déterminer cette énergie, nous avons mis en œuvre deux méthodes « tous électrons de valence » : CNDO/2 et CNDO/S avec la paramétrisation originale proposée par les auteurs [(5), (6)]; dans le cas de la méthode CNDO/S, les intégrales de répulsion biélectronique ont été évaluées selon la formule de Nishimoto et Mataga (7), les paramètres du soufre dans l'approximation CNDO/S sont ceux proposés par Pfister-Guillouzo et coll. (8), et les paramètres du chlore sont ceux proposés par Rajzman et coll. (9); dans la méthode CNDO/2, la base des orbitales atomiques pour le soufre comprend également les orbitales *d*.

Dans le cadre d'une étude plus générale des hétérocycles soufrés et azotés, ces deux méthodes ont été appliquées à quelques composés de la série benzothiazolique du type :



$R_2 = H$; $R_6 = H$;

$R_2 = CH_3$; $R_6 = H, CN, NO_2, NH_2, Cl, Br$.

et les résultats sont comparés aux mesures expérimentales obtenues par spectroscopie photoélectronique.

Aucune détermination expérimentale de la géométrie du benzothiazole n'ayant été effectuée, nous avons supposé la molécule plane, le cycle benzénique régulier de 1,39 Å de côté; la géométrie du noyau hétérocyclique a été choisie en accord avec les résultats expérimentaux concernant le thiazole (10).

Dans ces conditions, nous obtenons pour l'énergie du plus haut niveau, qui est d'ailleurs toujours de symétrie $\pi$, les résultats rapportés dans le tableau I.

L'interprétation des mesures expérimentales est assez délicate et nécessite quelques précautions.

Le spectre du benzothiazole a été étudié par J. H. D. Eland d'une part, et R. A. W. Johnstone et F. A. Mellon d'autre part (12); il présente huit bandes discernables, les trois premières étant situées dans un domaine d'énergie inférieur à 11 eV.

TABLEAU I

*Énergies associées aux plus hautes orbitales moléculaires occupées* (eV)

| Composés étudiés | CNDO/2 | CNDO/S |
|---|---|---|
| Benzothiazole | 11,08 ($\pi$) | 8,93 ($\pi$) |
| | 12,37 (*n* ?) | 9,56 ($\pi$) |
| | 12,64 ($\pi$) | 10,64 (*n*) |
| Méthyl-2 benzothiazole | 10,99 ($\pi$) | 8,68 ($\pi$) |
| | 12,00 (*n* ?) | 9,48 ($\pi$) |
| | 12,04 ($\pi$) | 10,42 (*n*) |
| Cyano-6 méthyl-2 benzothiazole | | (*) |
| | 11,17 ($\pi$) | 9,69 ($\pi$) |
| | 12,08 ($\pi$) | 10,43 ($\pi$) |
| | 12,26 (*n*) | 11,25 (*n*) |
| Amino-6 méthyl-2 benzothiazole | 10,25 ($\pi$) | 8,20 ($\pi$) |
| | 11,40 ($\pi$) | 9,50 ($\pi$) |
| | 11,88 ($\pi$) | 10,38 (*n*) |
| Chloro-6 méthyl-2 benzothiazole | 11,20 ($\pi$) | 8,88 ($\pi$) |
| | 12,04 ($\pi$) | 9,73 ($\pi$) |
| | 12,30 (*n*) | 10,60 (*n*) |
| Nitro-6 méthyl-2 benzothiazole | 11,73 ($\pi$) | 9,31 ($\pi$) |
| | 12,65 (*n*) | 10,00 ($\pi$) |
| | 12,65 ($\pi$) | 10,27 ($\pi$) |

(*) La convergence des calculs est obtenue ici en calculant les intégrales $\gamma\mu\nu$ par la méthode de Pariser et Parr ([11]).

On reconnaît dans la première bande d'ionisation deux processus d'ionisation distinct à 8,85 et 9,05 eV; d'après la forme de la bande, on attribue l'ionisation à l'arrachement d'un électron de type $\pi$. De même l'ionisation du méthyl-2 benzothiazole et de ses dérivés substitués en 6 est due au départ d'un électron $\pi$. La substitution par un atome de chlore ou de brome se traduit par la présence de deux pics caractéristiques très pointus dans la région 10,5-11,5 eV.

Les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation verticaux sont regroupées dans le tableau II.

TABLEAU II

*Potentiels d'ionisation verticaux du benzothiazole et de ses dérivés* (eV)

| Composés étudiés par SPE | Première bande | Deuxième bande | Troisième bande |
|---|---|---|---|
| Benzothiazole | 8,85; 9,05 | 10,30 | 10,80 |
| Méthyl-2 benzothiazole | 8,65 | 9,95 | 10,60 |
| Cyano-6 méthyl-2 benzothiazole | 9,15 | 10,40 | 11,10 |
| Amino-6 méthyl-2 benzothiazole | 7,70 | 8,60 | 10,0 |
| Chloro-6 méthyl-2 benzothiazole | 8,50 | 10,0 | 10,80 |
| Bromo-6 méthyl-2 benzothiazole | 8,55 | 9,85 | 10,55 |
| Nitro-6 méthyl-2 benzothiazole | 9,15 | 10,70 | 11,10 |

On retrouve bien ici, sur le plan qualitatif, les effets de substitution qui ont déjà été signalés ([13]) : tout d'abord, on remarque lorsqu'on passe du benzothiazole à un dérivé substitué, un déplacement des bandes vers les plus hautes ou plus basse énergies suivant que le substituant est électron-donneur ou électron-attracteur; d'autre part, l'accolement d'un noyau benzénique à un noyau hétérocyclique abaisse le potentiel d'ionisation de la molécule hétérocyclique.

Nous avons mesuré le potentiel d'ionisation du thiazole (P. I. = 9,42 eV), d'où entre thiazole et benthiozale une diminution de potentiel de 0 ,57 eV, variation très comparable à celles qu'on observe quand on passe du cyclopentadiène à l'indène ou du furanne au benzofuranne, les potentiels d'ionisation diminuant respectivement de 0,48 et 0,53 eV.

Enfin, les diverses substitutions en position 6 ont des effets sur les P. I. comparables aux effets des substitutions identiques sur le noyau benzénique ([14]).

TABLEAU III

*Variations des potentiels d'ionisation par substitution*

| | Substituants | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | CN | $NO_2$ | $NH_2$ | Cl | Br |
| $C_6H_5-R$ ............................ | +0,48 | +0,85 | −1,55 | −0,25 | −0,20 |
| $R_6$ méthyl-2 benzothiazole............ | +0,50 | +0,50 | −0,95 | −0,15 | −0,10 |

En définitive, si on compare les résultats expérimentaux aux résultats des deux méthodes théoriques, on constate que la méthode CNDO/S conduit à un modèle qui est beaucoup plus acceptable que la CNDO/2, et cela aussi bien pour les valeurs absolues des potentiels d'ionisation que pour l'évolution de cette grandeur dans la série étudiée.

M. R. Guglielmetti (Université de Bretagne Occidentale) a fourni les produits étudiés.

(*) Séance du 20 janvier 1975.


(1) G. Salmona, Y. Ferre et E.-J. Vinvent, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 863.
(2) G. Salmona, Y. Ferre et E.-J. Vincent, *J. Chim. Phys.*, 69,, 1972, p. 1292.
(3) P. A. Clark, *R.* Gleiter et E. Heilbronner, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 3085.
(4) T. Koopmans, *Physica*, 1, 1933, p. 104.
(5) J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3289.
(6) J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1807.
(7) K. Nishimoto et N. Mataga, *Z. Phys. Chem.*, 12, 1957, p. 335.
(8) G. Pfister-Guillouzo, D. Combeau et J. Deschamps, *J. Mol. Structure*, 14, 1972, p. 81.
(9) M. Rajzmann et G. Pouzard, *Theoret. Chim. Acta*, 32, 1973, p. 135.
(10) L. Nygaard, E. Asmussen, J. H. Hog, R. C. Maheswari, C. H. Nielsen, I. B. Petersen, J. Rastrup-Andersen et G. O. Sorensen, *J. Mol. Structure*, 8, 1971, p. 225.
(11) R. G. Parr, *Quantum Theory of Molecular Structure*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.
(12) J. H. D. Eland, *Int. J. Mass Spect. and Ion Phys.*, 2, 1969, p. 471; R. A. W. Johnstone et F. A. Mellon, *J. C. S. Faraday*, II, 1973, p. 1155.
(13) D. W. Turner, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970; A. D. Baker et D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1972.
(14) J. W. Rabalais et R. J. Colton, *J. Electron Spectros.*, 1, 1972/1973, p. 83; A. D. Baker, D. P. May et D. W. Turner, *J. Chem. Soc.*, (B), 1968, p. 22.


*Laboratoire de Chimie organique physique,*
*Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,*
*rue Henri-Poincaré,*
13397 *Marseille Cedex.* 4

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions des radicaux* $CBr_3$ *avec* $H_2$ *et* $D_2$. Note (*) de M^mes **Simone Hautecloque** et **T. Minh N. Nguyen**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions d'enlèvement d'hydrogène par les radicaux $CBr_3$ aux molécules $H_2$ et $D_2$ ont été étudiées en phase gazeuse entre 140 et 275°C. Des énergies d'activation de 11,2 et 12,3 kcal. mole$^{-1}$ ont été respectivement observées. A 500 K, $k_H/k_D = 2,4$.

Parmi les réactions d'enlèvement d'hydrogène par les radicaux libres en phase gazeuse, celles mettant en jeu les radicaux $CH_3$, $CF_3$, puis $CCl_3$ (1) et la molécule d'hydrogène avaient déjà fait l'objet d'un certain nombre d'investigations. L'extension de ces études aux radicaux $CBr_3$ dont la réactivité est peu connue (2), peut apporter des informations concernant ce type de réaction. Elle fait l'objet du présent travail.

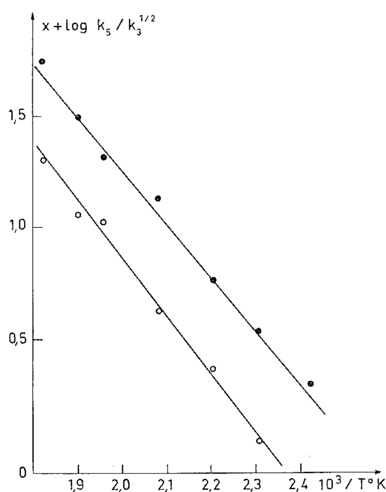



Fig. 1. — ● $CBr_3 + H_2$; ○ $CBr_3 + D_2$.
Chaque point est la valeur moyenne obtenue pour cinq à huit expériences.

Les radicaux $CBr_3$ sont formés à partir de la photolyse de $CBr_4$. En présence d'hydrogène la photolyse conduit à la formation de $CBr_3H$. Les principales réactions consécutives à l'acte photochimique primaire, sont les suivantes :

(1) $CBr_4 + h\nu \rightarrow CBr_3 + Br$,

(2) $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$,

(3) $CBr_3 + CBr_3 \rightarrow C_2Br_4 + Br_2$,

(4) $CBr_3 + CBr_3 \rightarrow C_2Br_6$,

(5) $CBr_3 + H_2 \rightarrow CBr_3H + H$.

La formation de $C_2Br_6$ n'a pas pu être observée. L'importance de la réaction (3) laisse supposer que si la réaction (4) intervient, elle reste faible. L'énergie d'activation de la réaction (5) et l'effet isotopique sur sa constante de vitesse $k_H/k_D$ sont estimés par référence à la vitesse de la réaction (3).

L'énergie d'activation nécessitée par (3) étant supposée négligeable les représentations d'Arrhénius (*fig.* 1) correspondent à des énergies d'activation $E_5$ ($H_2$) = 11,2 kcal.mole$^{-1}$ et $E_5$ ($D_2$) = 12,3 kcal.mole$^{-1}$. L'effet isotopique $k_H/k_D$ observé est un peu supérieur

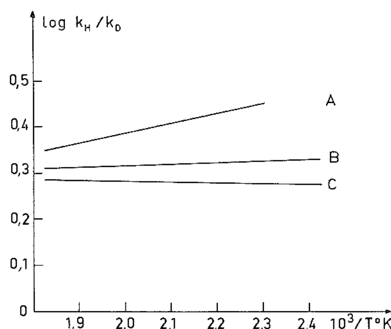



Fig. 2. — Effet isotopique ($CBr_3 + H_2$, $D_2$).
A, Courbe expérimentale;
B, Courbe calculée, avec effet tunnel;
C, » » sans » » .

à celui que prévoit la théorie pour ces réactions (*fig.* 2). Le calcul est effectué d'après la méthode de Johnston [3], appliquée précédemment aux réactions des radicaux $CH_3$, $CF_3$, $CCl_3$[1] avec $H_2$. Les caractéristiques du complexe activé sont portées dans le tableau ci-contre :

TABLEAU

*Caractéristiques du complexe activé* $CBr_3 \overset{2}{—} H \overset{1}{—} H$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n_1$ | 0,35 | $\nu_1$ (cm$^{-1}$) | 1 825 | $\nu'$ (cm$^{-1}$) | 1 296 |
| $n_2$ | 0,65 | $\nu_2$ (cm$^{-1}$) | 1 559 | $\nu'_2$ (cm$^{-1}$) | 1 103 |
| $R_1$ (Å) | 0,74 | $\nu^*_{l\,i}$ (cm$^{-1}$) | 1 996 | $\nu'^*_{l\,i}$ (cm$^{-1}$) | 1 411 |
| $R_2$ (Å) | 1,07 | | | | |

$n_1$ et $n_2$ sont les ordres de liaison.
$\nu^*_{l\,i}$, valeur absolue de la fréquence imaginaire.
$\nu_1$, fréquence de la vibration d'élongation « symétrique ».
$\nu_2$, fréquence de la vibration de flexion doublement dégénérée.
Les ′ se rapportent au complexe deutérié.

Le rapport des constantes de vitesse est obtenu à partir de l'expression $k_H/k_D = (\nu^*/\nu^{*\prime})(f_M/f^{\neq})(\Gamma^*_H/\Gamma^*_D)$ dans laquelle $\nu$ et $\nu'$ sont les fréquences imaginaires du complexe, $f_M$ et $f^{\neq}$ sont les rapports des fonctions de partition pour le réactif et pour le complexe, $\Gamma^*_H$ et $\Gamma^*_D$ sont les facteurs de correction quantique exprimant l'effet tunnel.

Dans le cas présent, les calculs conduisent à un effet tunnel négligeable; $\Gamma_H^*$ et $\Gamma_D^*$ sont voisins de l'unité. En effet, la hauteur de la barrière de potentiel n'excède pas l'énergie de zéro de la liaison formée.

Dans le cas de la réaction $CCl_3 + H_2$, $D_2$ (1), l'effet isotopique observé était plus élevé, conformément aux prévisions théoriques. A 500 K, $k_H/k_D = 3{,}6$ pour $CCl_3$ et $k_H/k_D = 2{,}4$ pour $CBr_3$. L'accord calcul expérience reste acceptable pour la série des réactions de $CH_3$, $CF_3$, $CCl_3$ et $CBr_3$ avec la molécule d'hydrogène.

En considération de l'endothermicité des réactions $CCl_3 + H_2$ et $CBr_3 + H_2$, et des valeurs d'énergie d'activation observées, la réactivité des radicaux $CBr_3$ n'apparaît pas sensiblement différente de celle des radicaux $CCl_3$.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) S. Hautecloque, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 771.
(2) S. Hautecloque et T. Minh N. Nguyen, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 569.
(3) H. S. Johnston, *Gas Phase Reaction Rate Theory*, The Ronald Press Company, 1966.

*Laboratoire de Chimie physique,*
Bât. 350,
*Avenue Jean-Perrin,*
91405 *Orsay.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de la réduction radiolytique* $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ *dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de Mme **Jacqueline Belloni**, M. **Jacques Delaire**, Mme **Marie-Odile Delcourt** et M. **Eichi Saito**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres d'absorption optique de l'ion $Cu^{2+}$, ainsi que de l'ion $Cu^{+}$ obtenu par réduction radiolytique, ont été déterminés dans le solvant ammoniac liquide entre —60 et 20°C.

L'application, classique en chimie des radiations, de la méthode des capteurs de radicaux et ions instables au cas de la radiolyse de l'ammoniac liquide est souvent entravée par l'absence de données suffisantes sur les comportements du soluté dans ce solvant. Les techniques impulsionnelles mettent notamment à profit, dans la détection des espèces

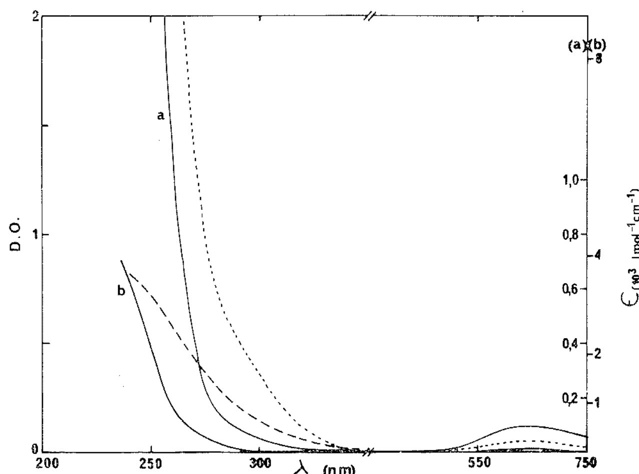



Fig. 1

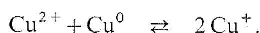
(*a*) Spectre d'absorption d'une solution $5.10^{-4}$ mol.l$^{-1}$ Cu $(ClO_4)_2$ dans $NH_3$ liquide entre — 60 et 20°C (parcours optique : 2,5 cm); *ligne en pointillés :* même échantillon après absorption d'une dose $3.10^{19}$ eV.ml$^{-1}$.

(*b*) Spectre d'absorption d'une solution $9{,}05.10^{-5}$ mol.l$^{-1}$ Cu $(ClO_4)_2$ ; *ligne en tirets :* spectre après réduction totale en $CuClO_4$ (dose : $6.10^{19}$ eV.ml$^{-1}$).

transitoires ou stables, leurs propriétés d'absorption optique et cette note décrit celles du système $Cu^{2+}$-$Cu^{+}$.

En effet, dans le but de déterminer le rendement en électrons ammoniés formés à la fin d'une impulsion de 3 ns délivrée par un accélérateur « Fébétron 706 » ([1]), il paraissait intéressant d'utiliser les cations oxydants $Cu^{2+}$ qui sont en général des capteurs rapides d'électrons solvatés, et qui donnent en outre une valence réduite, $Cu^{+}$, stable dans l'ammoniac liquide ([2]).

Cette dernière propriété, qui à l'inverse n'existe pas dans l'eau, a suscité d'ailleurs des calculs thermodynamiques [([3]), ([4])] sur les potentiels des couples d'oxydo-réduction et sur la constante de l'équilibre



$$Cu^{2+} + Cu^{0} \rightleftarrows 2\,Cu^{+}.$$

Des déterminations expérimentales ont été également tentées par dosage colorimétrique de l'ion $Cu^{2+}$ (bleu), l'ion $Cu^{+}$ étant connu pour être incolore [(2), (4)].

Nous avons donc déterminé dans le domaine visible et ultraviolet où le solvant est transparent (800-230 nm) les spectres de solutions de perchlorate cuivrique ou cuivreux, entre les températures de −60 et 20°C. Nous avons employé des cellules optiques en quartz déjà décrites (5), à fenêtres planes parallèles en suprasil, d'un parcours optique de 2,5 cm et résistant à des pressions internes de 20 bars. Les spectres étaient enregistrés sur un spectrophotomètre « Beckman » DK 1A à double faisceau. Le perchlorate de cuivre était un

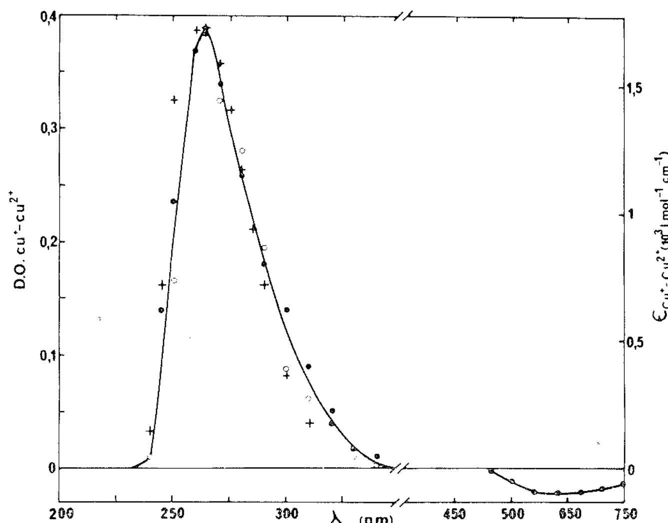



Fig. 2. — Différence entre les spectres de $Cu^{+}$ et $Cu^{2+}$ ; ● solution $9{,}05.10^{-5}$ mol.$l^{-1}$ à 20°C; ○ même solution à −50°C après normalisation des concentrations pour tenir compte de la contraction du solvant. + absorption supplémentaire obtenue après une impulsion de 3 ns (accélérateur d'électrons) dans une solution $Cu(ClO_4)_2$ $2{,}5.10^{-4}$ mol.$l^{-1}$ à −50°C, normalisée au maximum (1).

produit « Koch-Light Laboratory » $Cu(Cl0_4)_2$, $6H_2O$, sur lequel nous avons condensé sous vide de l'ammoniac purifié (6) afin de substituer par $NH_3$ les molécules d'hydratation. Le sel était ensuite séché et l'ammoniac nécessaire pour la solution à nouveau condensé.

Nous avons vérifié que l'anion $ClO_4^-$ lui-même n'absorbait pas dans le domaine étudié en examinant des solutions de perchlorate de potassium ou d'ammonium.

La figure 1 représente le spectre d'absorption d'une solution $5.10^{-4}$ mol. $l^{-1}$ de $Cu^{2+}$ à 20°C, enregistré par rapport à une cellule référence d'ammoniac pur. En refroidissant les cellules jusqu'à −60°C, on assiste à une légère croissance des bandes d'absorption qui correspond exactement à l'augmentation de concentration causée par la contraction du solvant. L'enregistrement est limité à $\lambda = 240$ nm, en raison de la très forte absorption de l'ammoniac lui-même. On constate que l'ion $Cu^{2+}$ absorbe dans la région 300-250 nm avec une intensité bien plus élevée que pour la bande située dans le visible. A la concentration de $5.10^{-4}$ mol.$l^{-1}$ la densité optique n'est plus mesurable à $\lambda < 255$ nm. Pour une concentration de $9.10^{-5}$ mol.$l^{-1}$ par contre, la bande du visible est à peine détectable et la bande ultraviolette convient aisément pour caractériser $Cu^{2+}$.

D'après les études en radiolyse stationnaire sur les solutions de $Cu^{2+}$ on sait [(7), (8)] que ces ions sont réduits en $Cu^{+}$ avec une formation des ions acides $NH_4^+$. En soumettant

donc les solutions de $Cu^{2+}$ à des doses d'irradiation croissantes, délivrées par une source de $^{60}Co$ à température ambiante, on observe la disparition progressive de la bande visible des solutions concentrées et l'apparition d'un épaulement dans l'ultraviolet, particulièrement entre 260 et 280 nm. Cet épaulement atteint une grande intensité (OD > 2) bien avant que la dose ne soit suffisante pour réduire totalement une solution $5.10^{-4}$ mol.l$^{-1}$ (*fig.* 1 *a*). Par contre le spectre d'absorption des solutions $9.10^{-5}$ mol.l$^{-1}$ n'évolue plus lorsque la dose atteint $6.10^{19}$ eV.ml$^{-1}$ (*fig.* 1 *b*).

Ce dernier spectre, observé après réduction radiolytique complète, est alors celui de $Cu^+$. Il se superpose avec les spectres à basse température ($-60°C < T < 20°C$) si l'on tient compte de la contraction du solvant comme c'était le cas pour $Cu^{2+}$. A $\lambda = 240$ nm, les coefficients d'extinction molaire de $Cu^{2+}$ et de $Cu^+$ sont les mêmes aux incertitudes près : $\varepsilon_{240} = (3,5 \pm 0,1)\ 10^3$ l.mol$^{-1}$cm$^{-1}$. Mais le spectre qui correspond à la différence d'absorption entre les deux cations et qui est à comparer avec la variation de l'absorption dans les méthodes impulsionnelles (*fig.* 2) passe par un maximum à $\lambda = 264$ nm :

$$(\varepsilon_{Cu^+} - \varepsilon_{Cu^{2+}})_{264} = (1,7 \pm 0,1).10^3\ \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1},$$

alors que dans le visible :

$$(\varepsilon_{Cu^{2+}} - \varepsilon_{Cu^+})_{645} = 90 \pm 5\ \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.$$

On a ainsi pu montrer que des solutions stables de $Cu^+$ peuvent aisément être préparées par radiolyse stationnaire, permettant alors d'étalonner leurs spectres d'absorption. Ces étalonnages ont à leur tour servi à déterminer en radiolyse pulsée le rendement des ions $Cu^{2+}$ partiellement réduits en ions $Cu^+$ par capture de $e^-_{am}$, et par conséquent le rendement en électrons solvatés dans l'ammoniac liquide ([1]).

(*) Séance du 27 janvier 1975.

([1]) J. Belloni, P. Cordier et J. Delaire, *Chem. Phys. Letters*, 27, 1974, p. 241.
([2]) E. C. Franklin, *The Nitrogen System of Compounds*, Reinhold Publ. Corp., New York, N. Y., 1935.
([3]) W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, 33, 1956, p. 512.
([4]) W. L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4849.
([5]) J. Belloni et E. Saito, *Electrons in Fluids*, Ed. Jortner-Kestner, Springer-Verlag, 1973, p. 461.
([6]) J. Belloni, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1, 1969, p. 441.
([7]) J. Jove, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 3, 1970, p. 313.
([8]) M. O. Delcourt et J. Belloni, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 13, 1973, p. 329.

*Laboratoire*
*de Physicochimie des Rayonnements,*
*associé au C. N. R. S.,*
*Université de Paris-Sud,*
*Centre d'Orsay,*
91405 *Orsay;*

S.R.I.R. Ma :

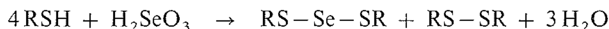
*Département de Recherches et Analyses,*
*Centre d'Études Nucléaires de Saclay,*
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'une cinétique complexe lors de l'action du sélénite de sodium sur les thiols.* Note (*) de MM. **Jean Wafflart**, **Yves Bardoux** et **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

L'observation par spectroscopie ultraviolette de la réaction de Painter montre qu'il s'agit d'un mécanisme complexe, impliquant l'existence d'au moins deux intermédiaires. Pour l'un d'entre eux, il est fait l'hypothèse d'une structure purement minérale, indépendante de la nature du thiol réactionnel.

Le rôle biologique du sélénium a été souligné par de nombreux auteurs [([1]), ([2])]. Divers composés séléniés ont été mis en évidence ([3]). Parmi ceux-ci, certains présentent des groupements persulfures (–S–SeH) ou sélénosulfures (–S–Se–S–) [([4]), ([5])] et peuvent être obtenus par différentes voies chimiques [([6]), ([7])].

L'action d'un sélénite sur les thiols semble la plus probable dans l'organisme et la réaction globale est représentée par l'équation de Painter :



$$4\,RSH + H_2SeO_3 \rightarrow RS-Se-SR + RS-SR + 3\,H_2O$$

Plus récemment, Ganther ([8]) signale que la formation des sélénotrisulfures n'est pas instantanée et suggère un comportement particulier lors de l'action d'un sélénite sur le glutathion. Dans le but de préciser ce comportement, nous avons entrepris une étude par spectroscopie ultraviolette de la réaction de Painter, en nous plaçant dans des conditions nous permettant de suivre la cinétique dès le début.

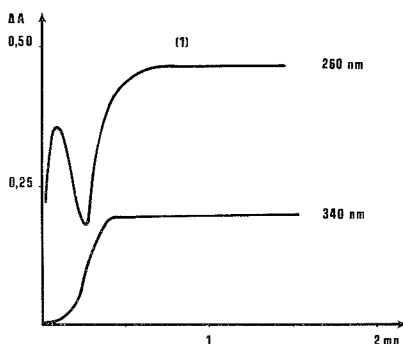
RÉSULTATS. — Pour se rapprocher des conditions physiologiques, l'étude est faite à pH 7,4 en tampon phosphate et avec un rapport RSH/Se supérieur à 10. La cinétique est observée à 260 et 340 nm. L'étude est faite pour différents thiols : cystéine, glutathion, α-thioglycérol, β-mercaptoéthanol (*fig.*).

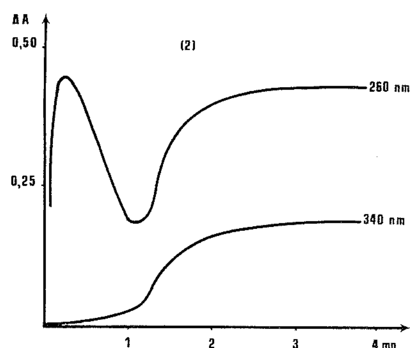
A 340 nm, après un temps de latence, fonction de la nature du thiol, il se produit une augmentation de l'absorbance du mélange réactionnel. A cette longueur d'onde, la forme oxydée des thiols n'absorbant pas, cette variation de l'absorbance peut être attribuée au sélénotrisulfure formé suivant la réaction de Painter. Un dégazage soigneux des solutions empêche l'oxydation catalytique signalée par Tsen et Tappel ([9]).

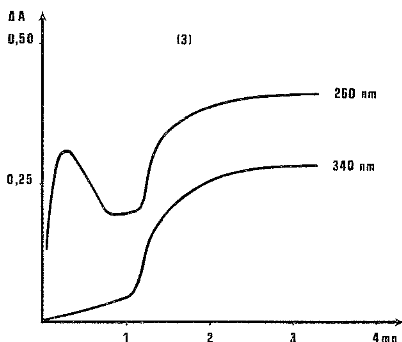
A 260 nm, l'observation de la cinétique permet de voir avant la formation du sélénotrisulfure une étape transitoire se traduisant par une augmentation rapide, puis une diminution de l'absorbance. L'existence d'au moins deux composés intermédiaires peut alors être envisagée. Le premier absorbe à 260 nm et présente vraisemblablement un chromophore (–S–Se–). La diminution de l'absorbance de ce composé traduit d'une part son instabilité, d'autre part l'absence de liaison chromophore (–S–Se–) dans les produits de décomposition. Ceci est en faveur d'un second intermédiaire sélénié purement minéral.

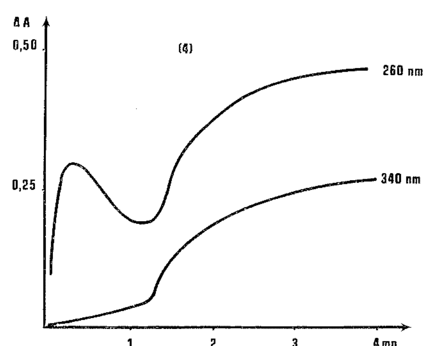
La comparaison des cinétiques observées pour les différents thiols permet d'envisager un mécanisme commun, seules les constantes de vitesse des différentes étapes sont modifiées.

Il est possible que le mécanisme puisse être généralisé à des macromolécules biologiques. En effet, Ganther signale la formation de sélénotrisulfure avec la coenzyme A ([5]) et la RNase ([4]) réduite; la forte absorbance de ces molécules à 260 nm empêche d'observer l'apparition des intermédiaires.




Variations, en fonction du temps, de l'absorbance d'un mélange RSH, $Na_2SeO_3$ à pH 7,4.
(1) RSH : Cystéine; (2) RSH : Glutathion;
(3) RSH : β mercaptoéthanol; (4) RSH : α thioglycérol.

CONCLUSION. — Cette étude spectroscopique de la réaction de Painter fait donc apparaître pour les quatre thiols utilisés un mécanisme complexe commun, avec l'apparition transitoire d'au moins deux intermédiaires. Une étude plus approfondie de ces composés semble s'imposer. En particulier, il serait important de montrer que le composé sélénié n'absorbant pas à 260 nm est indépendant de la nature du thiol réactionnel. Biologiquement, cette forme purement minérale du sélénium jouerait un rôle déterminant.

(*) Séance du 3 février 1975.

(1) I. ROSENFELD et O. A. BEATH, *Selenium, Geobotany, Biochemistry, Toxicity and Nutrition*, Academic Press, New York, 1964.

(2) O. H. MUTH, J. E. OLDFIELD et P. H. WESWIG, *Selenium in Biomedicine*, Avi. Publishing Company Westport, Conn., 1967.

(3) I. S. PALMER, R. P. GUNSALUS, A. W. HALVERSON et O. E. OLSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 208, n° 2, 1970, p. 260.

(4) H. E. GANTHER, C. CORCORAN, *Biochemistry*, 8, n° 6, 1969, p. 2557.

(5) H. E. GANTHER, *Biochemistry*, 7, n° 8, 1968, p. 2898.

(6) G. R. LEVI et A. BARONI, *Atti Accad. Lincei*, 9, 1929, p. 1019.

(7) E. P. PAINTER, *Chem. Rev.*, 28, 1941, p. 179.

(8) H. E. GANTHER, *Biochemistry*, 10, n° 22, 1971, p. 4089.

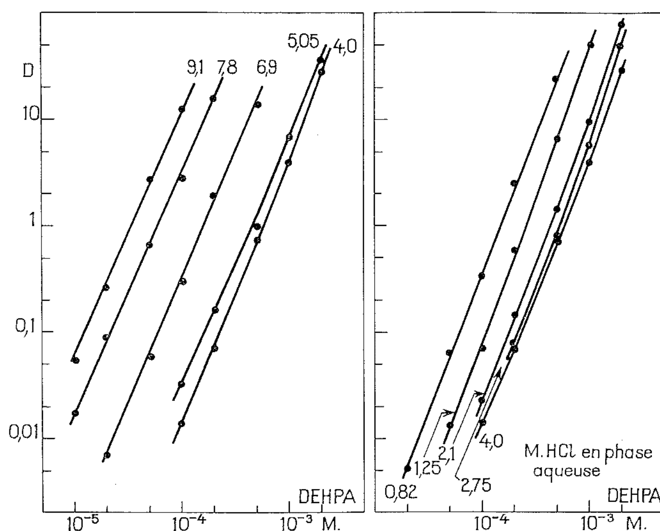
(9) C. C. TSEN et A. L. TAPPEL, *J. Biol. Chem.*, 233, n° 5, 1958, p. 1230.

*U. E. R. des Sciences médicales et pharmaceutiques,*
*Laboratoire de Biophysique,*
1, *rue Haute-de-Reculée,*
49000 *Angers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Distribution du zirconium entre une phase d'acide di-2-éthylhexyl phosphorique dilué dans le dodécane et une phase aqueuse d'acide chlorhydrique ou perchlorique.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Carbonnier** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'extraction de traces de zirconium par l'acide di-2-éthylhexyl-phosphorique à partir de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ou perchlorique est mesurée. Un mécanisme d'échange ionique aux faibles concentrations en acide et de solvatation aux fortes concentrations en acide est proposé. L'augmentation de l'activité de la phase aqueuse devient un facteur déterminant aux fortes concentrations.

Nous avons mesuré les coefficients de partage « D » du zirconium à l'état de traces. La phase aqueuse est une solution d'acide chlorhydrique ou perchlorique de concentration comprise entre 1 et 10 M environ, qui contient du zirconium marqué par l'isotope 95 à la concentration de l'ordre de $10^{-6}$ M, ce qui permet les analyses par spectrométrie $\gamma$. La phase organique est une solution dans le dodécane, de $10^{-2}$ à $10^{-5}$ M d'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (DEHPA).




Nous avons porté sur la figure les valeurs du coefficient de partage en fonction de la concentration en DEHPA dans la phase organique. Les concentrations en acide (en normalités) des phases aqueuses initiales sont indiquées à côté des courbes pour chaque série de mesures.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DEHPA. — Le coefficient de partage augmente avec la concentration en DEHPA, et ceci plus fortement aux basses qu'aux fortes concentrations en acide. Les valeurs moyennes des pentes sont :

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log \text{DEHPA}} = 2{,}7 \qquad \text{pour} \quad [\text{HCl}] < 2{,}5\,\text{M}$$

et

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log DEHPA} = 2{,}3 \qquad \text{pour} \quad [HCl] > 5\,M.$$

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ INITIALE DE LA PHASE AQUEUSE. — On note un minimum d'extraction pour environ 3,5 M en acide chlorhydrique.

Entre 0,82 et 1,25 M en HCl on a

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [HCl]} = -3{,}3.$$

Entre 6,9 et 9,1 M en HCl on a

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [HCl]} = +13.$$

Du fait de difficultés expérimentales, les résultats en milieu perchlorique sont moins précis. Toutefois il apparaît qu'ils sont presque identiques à ceux obtenus en milieu chlorhydrique, à deux différences près :

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [HClO_4]} = -4{,}1,$$

aux faibles concentrations en acide;

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [HClO_4]} = +19,$$

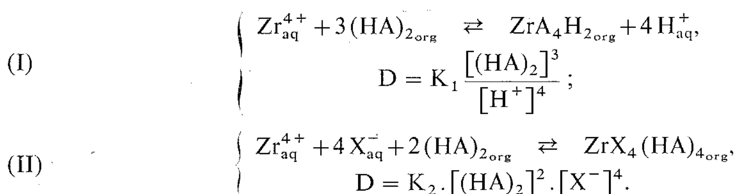
aux fortes concentrations en acide.

Nous avons en outre étudié par spectrophotométrie infrarouge les phases organiques obtenues dans des conditions similaires mais avec des concentrations supérieures en zirconium.

Aux faibles concentrations en acide la bande P=0 du DEHPA (1 220 $cm^{-1}$) subsiste bien que légèrement déplacée (1 200 $cm^{-1}$), tandis qu'aux fortes concentrations en acide elle disparaît totalement. Il apparaît alors un large épaulement entre 1 050 et 1 100 $cm^{-1}$.

Ces résultats corroborent un mécanisme d'échange ionique aux faibles concentrations en acide et de solvatation du complexe neutre aux fortes concentrations. Des mécanismes semblables ont été proposés par différents auteurs pour l'extraction de divers cations métalliques par le DEHPA [(1) à (5)].

Nous les représenterons par les équations suivantes :



(I)
$$Zr^{4+}_{aq} + 3(HA)_{2_{org}} \rightleftarrows ZrA_4H_{2_{org}} + 4\,H^+_{aq},$$
$$D = K_1 \frac{[(HA)_2]^3}{[H^+]^4};$$

(II)
$$Zr^{4+}_{aq} + 4\,X^-_{aq} + 2(HA)_{2_{org}} \rightleftarrows ZrX_4(HA)_{4_{org}},$$
$$D = K_2 . [(HA)_2]^2 . [X^-]^4.$$

Les indices aq et org se rapportent respectivement aux phases aqueuse et organique; le DEHPA étant dimérisé dans les solvants non polaires $(HA)_2$ représente la molécule dimère (6); $X^-$ représente l'anion de la phase aqueuse, c'est-à-dire $Cl^-$ ou $ClO_4^-$.

Ces équations rendent compte des résultats obtenus, de manière satisfaisante, si on considère que les coefficients subissent des variations progressives au cours de la modification des conditions d'extraction. Seule la très forte augmentation de l'extraction aux fortes concentrations en acide est mal expliquée si on ne fait pas intervenir les propriétés particulières des solutions très concentrées.

Pour effectuer une correction approximative nous avons attribué aux espèces $Cl^-$ et $ClO_4^-$ respectivement les coefficients d'activité moyens des acides chlorhydrique et perchlorique.

Nous considérons qu'aux fortes concentrations en acide l'expression du coefficient de partage est $D = k(X^-)^n$; $(X^-)$ désignant l'activité de $X^-$.

Le tableau suivant compare les valeurs de « $n$ » calculées et les valeurs de $\partial \log D/\partial \log [HX]$ mesurées.

| | HCl entre 6,9 et 9,1 N | $HClO_4$ entre 6,8 et 10 N |
|---|---|---|
| $\partial \log D/\partial \log [HX]$ | +13 | +19 |
| $n$ | +3,2 | +1,8 |

Cette correction, bien que très approximative met en évidence l'influence de l'augmentation des coefficients d'activité sur le coefficient de partage aux fortes concentrations en acide.

Les résultats rapportés ci-dessus peuvent être généralisés aux solvants extracteurs constitués par les acides phosphoriques mono ou dialkylés, ce qui permet d'interpréter le mécanisme de ces extractions par ces solvants.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

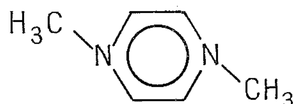
(1) D. H. Liem et O. Sinegribova, *Acta Chim. Scand.*, 25, 1971, p. 277.
(2) Z. Kolarik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 2911.
(3) O. Navratil, *Solvent Extraction Chemistry*, Amsterdam, 1967, p. 256.
(4) T. Sato, *Anal. Chim. Acta*, 52, 1970, p. 183.
(5) A. M. Kiwan et R. S. Amin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 2221.
(6) D. F. Peppard et J. R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 1957, p. 371.
(7) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1965.

*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
*École centrale des Arts et Manufactures,*
*Grande Voie-des-Vignes,*
92290 *Chatenay-Malabry*
et
*Département de Génie radioactif, C. E. N.,*
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du complexe diméthyl-2.5 pyrazine-iode en solution organique.* Note (*) de M. **Pierre Boule**, transmise par M. Jean Barriol.

Mise en évidence et étude, par mesures diélectriques et spectrophotométriques, d'un complexe 1/1 entre la diméthyl-2.5-pyrazine et l'iode dans plusieurs solvants apolaires. On obtient une forte constante d'association ($K_x = 280$ à 420 $(\text{frac.mol})^{-1}$, selon le solvant), et un moment dipolaire de 3,3 ± 0,2 D pour le complexe.

Il est bien connu que l'iode donne, avec les aromatiques apolaires, des complexes par transfert de charge, dont le moment dipolaire est généralement de l'ordre du debye (1). Avec les bases organiques il y a également formation d'associations, mais de polarité nettement supérieure (5 à 7 D) [(2), (3), (4)]. Dans le premier cas, l'iode se place perpendiculairement au cycle et dans le second cas sur le doublet libre de l'azote. Il est intéressant d'étudier le cas de la diméthyl-2.5-pyrazine (DMP) qui est une base aromatique apolaire.




STABILITÉ. — L'iode se dissout bien dans la DMP en prenant une couleur jaune, mais les solutions sont peu stables (cette instabilité apparaît aussi dans le cas de la triéthylamine). Les solutions ternaires dans le cyclohexane sont également peu stables. Elles sont plus stables dans le tétrachlorure de carbone et surtout dans le benzène.

MESURES DIÉLECTRIQUES. — Des mesures ont été faites à 25° avec un dipolemètre « W T W » type DMO 1 à des concentrations de 0,07 mole.$l^{-1}$ dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone et de 0,1 mole.$l^{-1}$ dans le benzène.

Soit

$$P = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_\infty + 2)^2},$$

expression dans laquelle $\varepsilon$ est la permittivité de la solution et $\varepsilon_\infty$ la permittivité limite à fréquence infinie.

Nous avons étudié la variation de $\varepsilon$ pour des mélanges, en proportion variable, de deux solutions de même concentration en DMP et en iode. Pour ces deux solutions, nous supposons $\varepsilon = \varepsilon_\infty$ car la DMP est apolaire et l'iode très peu polaire en solution, et nous avons calculé $\varepsilon_\infty$ pour les mélanges par interpolation avec la formule de Clausius-Mossotti. La symétrie de la courbe représentant P en fonction du pourcentage du mélange prouve que, dans ces conditions, il se forme essentiellement un complexe 1 : 1.

La détermination simultanée du moment dipolaire $\mu_c$ du complexe et de la constante de formation K est possible par une méthode de régression linéaire, mais ce n'est pas une méthode très sûre car la variation de la constante diélectrique est faible et les solutions ne sont pas très stables.

Nous avons ainsi obtenu :

$$K_x \simeq 150 - 200,$$
$$\mu_c \simeq 3{,}5 - 4{,}0\,\text{D}.$$

Pour une meilleure détermination du moment dipolaire, nous avons déterminé la constante d'association par spectrophotométrie.

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — Les solutions d'iode dans les solvants considérés (cyclohexane, benzène, tétrachlorure de carbone) absorbent vers 500-520 nm. La formation du complexe déplace cette bande d'environ 90 nm vers les courtes longueurs d'onde.

La constante d'association a été déterminée en utilisant une solution d'iode $8,8.10^{-4}$ mole.$l^{-1}$ et en mesurant la diminution de la bande de l'iode libre par augmentation de la concentration en DMP. Les valeurs ainsi obtenues ont permis une meilleure détermination du moment dipolaire du complexe. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU

| Solvant | $K_c$ (l.mole$^{-1}$) | $K_x$ [(frac.mol)$^{-1}$] | $\mu_c$ (D) |
|---|---|---|---|
| Cyclohexane.......... | 46 | 420 | 3,3 |
| $CCl_4$................ | 37 | 380 | 3,1 |
| Benzène............. | 25 | 280 | 3,45 |

DISCUSSION ET CONCLUSION. — La valeur obtenue pour le moment dipolaire du complexe est probablement entachée d'une certaine erreur du fait que le calcul a été fait avec le modèle de la cavité sphérique d'Onsager alors que le complexe est certainement anisotrope. Cette correction n'a pu être faite dans le cadre de ce travail. De plus, dans le cas du cyclohexane, le résultat n'est qu'approximatif du fait de l'instabilité des solutions.

Il est vraisemblable que la constante d'association soit plus faible avec le benzène, car celui-ci donne avec l'iode une association labile. Le calcul du moment dipolaire ne tient pas compte du moment dipolaire de l'iode dans le benzène, mais cela n'entraîne qu'une erreur de quelques pour-cent.

Les moments dipolaires et les constantes d'association sont supérieurs à ceux obtenus avec les solvants aromatiques non azotés et inférieurs à ceux obtenus avec les bases organiques.

On peut faire un rapprochement avec le cas de la pyridine où $K_c \simeq$ 100-140 l.mole$^{-1}$ et $\mu = 4,9$ D ([3]). Il est difficile de conclure de façon certaine sur la structure du complexe : il est vraisemblable que l'iode se fixe sur le doublet de l'azote plus basique que les électrons $\pi$, mais il n'apparaît cependant pas le complexe 1 : 2. Cela peut être attribué au fait que la formation du complexe 1 : 1 polarise la DMP dans le sens défavorable à la formation du complexe 1 : 2.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

([1]) J. GERBIER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5037.
([2]) S. KOBINATA et S. NAGAKURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3905.
([3]) K. TOYOTA et W. B. PERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1629.
([4]) A. FUNATSU et F. TOYOTA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1970, p. 279.

*Laboratoire de Chimie théorique,*
*Université de Nancy I,*
Case officielle 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CATALYSE. — *Mise en évidence d'un effet de support sur la morphologie du platine déposé sur une alumine amorphe.* Note (*) de MM. **Can Hoang-Van, Pierre-Albert Compagnon** et **Stanislas-Jean Teichner**, présentée par M. Georges Champetier.

La rétention du sel de platine par une alumine amorphe, lors de l'imprégnation, n'est totale que pour des échantillons contenant, après réduction, moins de 2 % de platine environ. Les résultats de chimisorption de l'hydrogène effectuée sur ces catalyseurs réduits ainsi que leur observation au microscope électronique ont montré que pour des teneurs en platine inférieures à 2 % la dispersion du métal est de 80 % environ, ce qui est interprêté par l'hypothèse d'une interaction entre le platine d'abord ionique et puis métallique et certains sites superficiels de l'alumine amorphe.

Le rôle essentiel d'un support est d'augmenter l'état de division du métal déposé et de le stabiliser vis-à-vis des traitements thermiques. La nature du support, pour une méthode d'élaboration de catalyseurs choisie (imprégnation, échange ou coprécipitation) exerce une influence sur la dispersion du métal déposé et d'une façon plus générale, certaines propriétés superficielles du support peuvent influencer la morphologie des catalyseurs métalliques supportés [(1), (2), (3)]. Dans le cas du catalyseur au platine déposé sur l'alumine amorphe, un effet du support sur la dispersion et la distribution de la taille des particules de platine est nettement observable.

L'alumine amorphe, support du platine, a été élaborée en milieu aqueux (4) et certaines de ses propriétés superficielles ont déjà été décrites [(5), (6)]. Le support, dont la surface spécifique est de l'ordre de 130 $m^2/g$ (4), a été imprégné par une solution aqueuse d'acide chloroplatinique. Dans le but de maintenir la texture et l'état amorphe du support, le séchage a toujours lieu sous pression réduite ($10^{-3}$ Torr) à 100°C pendant 16 h [(7), (8)]. Les catalyseurs sont ensuite réduits pendant 3 h à 500°C dans un courant d'hydrogène (50 $cm^3$/mn). La teneur en platine des catalyseurs réduits (0,6 à 4,8 %) a été déterminée par dosages colorimétriques en milieu chlorhydrique, au moyen du complexe stanneux jaune (9). La dispersion du platine a été étudiée par chimisorption de l'hydrogène dont le principe et l'appareillage ont déjà été décrits [(8), (10)]. Les courbes de distribution de la taille des cristallites de platine ont été établies à partir des clichés de microscopie électronique obtenus par la méthode de réplique extractive [(8), (11)] au moyen d'un microscope « JEM-100 B » (pouvoir de résolution de 3 Å environ).

La figure 1 montre le pourcentage pondéral de platine des échantillons réduits porté en fonction de la teneur en platine de la solution d'imprégnation. La rétention du sel de platine par l'alumine support n'est totale que pour des échantillons contenant, après réduction, moins de 2 % de platine environ. Au-delà de cette valeur, une fraction du métal n'est pas retrouvée sur le support mais se dépose sur les parois du récipient dans lequel la préparation a été effectuée. Cette perte atteint 1/6 pour un catalyseur à 4,8 % de platine (*fig.* 1). Pour des teneurs en platine inférieures à 2 %, la totalité de l'acide chloroplatinique contenu dans la solution d'imprégnation est fixée par l'alumine amorphe, probablement par suite d'une réaction du type acido-basique ou d'échange entre le sel métallique et certains sites superficiels du support. Lorsque le pourcentage en métal de la solution d'imprégnation augmente au-delà de 2 %, une partie du sel métallique supplémentaire n'est retenue que faiblement à la surface du support, vraisemblablement par

adsorption physique ([12]), ce qui explique d'une part que la rétention du sel de platine par l'alumine amorphe n'est pas totale pour des échantillons à fortes teneurs en métal et d'autre part, que la taille moyenne des cristallites de platine des catalyseurs contenant plus de 2 % de métal augmente rapidement lorsque la teneur en platine croît (*voir* plus loin).

Le tableau résume les résultats obtenus par chimisorption de l'hydrogène [([8]), ([10])] concernant le catalyseur platine-alumine amorphe à diverses teneurs en métal. Pour chaque échantillon, la dispersion du métal (rapport H/Pt), la surface métallique rapportée à 1 g de platine (S $m^2$/g Pt) et le diamètre moyen des cristallites de métal ($d$), calculé à partir de l'expression $d_{(Å)} = 6.10^4/\rho.S$, où $\rho$ représente la masse spécifique du platine (21,45 g/$cm^3$), sont successivement indiqués dans ce tableau.

Ces résultats montrent que la dispersion du platine, d'abord très élevée, diminue lorsque la teneur en métal croît. Cette évolution de la dispersion du métal semble caractériser le

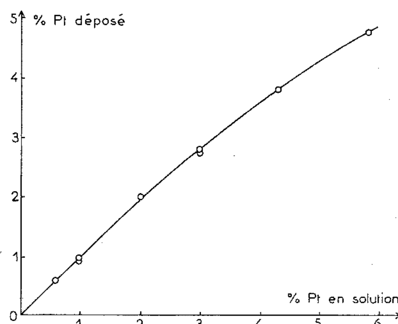



Fig. 1. — Variation de la teneur en platine déposé en fonction du pourcentage de platine de la solution d'imprégnation.

couple platine-alumine amorphe, puisque pour le catalyseur au platine déposé sur l'alumine $\gamma$ (« Degussa » Oxyde C, 180 $m^2$/g), préparé selon la même méthode que celle mise au point pour le catalyseur platine-alumine amorphe [([7]), ([8])], la dispersion du métal (rapport H/Pt) est pratiquement la même (environ 0,60) pour des teneurs en platine variant de 0,6 à 5 % ([13]).

Tableau I

*Influence de la teneur en platine sur la dispersion*

| % Pt | H/Pt | S ($m^2$/g Pt) | $d$ (Å) |
|---|---|---|---|
| 0,6...... | 0,88 | 243 | 12 |
| 1........ | 0,80 | 221 | 13 |
| 2........ | 0,62 | 171 | 16 |
| 2,7...... | 0,49 | 135 | 21 |
| 3,7...... | 0,38 | 105 | 27 |
| 4,8...... | 0,33 | 92 | 30 |

Le grossissement de la taille moyenne des particules de platine, très net surtout lorsque la teneur en métal augmente au-delà de 2 % (tableau), a été confirmée par microscopie électronique. En effet, les courbes de distribution de la taille des particules métalliques (*fig.* 2), obtenues pour des échantillons à différentes teneurs en platine, montrent que la taille des

cristallites métalliques du catalyseur contenant 0,6 % de platine est pratiquement monodispersée avec un maximum nettement marqué vers 15 Å. Pour l'échantillon à 2 % de platine, la courbe de répartition accuse, en plus d'une bosse située entre 10 et 30 Å, un pic marqué vers 40 Å et pour l'échantillon à 3,7 % de platine, des particules métalliques de taille supérieure à 50 Å apparaissent (*fig.* 2).

L'ensemble des résultats obtenus concernant la morphologie du catalyseur platine-alumine amorphe tend à montrer l'existence d'une interaction, résultant vraisemblablement d'une réaction chimique du type acido-basique ou d'échange, entre le sel métallique et certains sites superficiels tels que des groupes hydroxyles ou des défauts de structure [(5), (6)] du support amorphe. Cette interaction est sensible surtout lorsque l'adsorption physique du sel de platine à la surface du support est peu importante, c'est-à-dire pour des faibles concentrations en platine (inférieures à 2 %). Au cours de la réduction, le complexe chloré de platine, formé avec des sites superficiels de l'alumine support, est détruit mais une nouvelle liaison entre le platine réduit et des sites oxydants ou réducteurs du

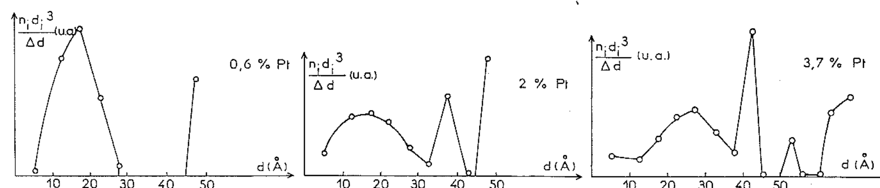



Fig. 2. — Courbes de distribution de la taille des particules de platine.
$n_i$ : nombre de particules métalliques de diamètre $d_i$.

support [(5), (6)] peut être envisagée. Dans le cas du palladium déposé sur supports acides (ou oxydants) tels que la silice-alumine à 13 % d'alumine ou certaines zéolithes (Hy, Lay, Cey), une étude par infrarouge et RPE (14) a, en effet, conduit à postuler l'existence d'un transfert électronique partiel entre le métal finement divisé et certains sites oxydants du support. Cette interaction a pour effet de modifier l'état électronique et par suite l'activité catalytique du palladium dans la réaction d'hydrogénation du benzène (14).

L'hypothèse d'une interaction, d'abord entre le sel de platine et le support d'alumine amorphe, qui permet au sel métallique (pour des teneurs inférieures à 2 %) de se répartir sur la surface du support, et ensuite entre le platine réduit et certains sites oxydants ou réducteurs de l'alumine amorphe, qui limite la migration du platine au cours des traitements thermiques (réduction et évacuation à 500°C), fournit une interprétation satisfaisante des phénomènes observés dans ce travail, en particulier la très grande dispersion des échantillons platine-alumine amorphe à faibles teneurs en platine (0,6 ou 1 %) qui sont les plus intéressants en catalyse. Ces échantillons accusent, en effet, une dispersion métallique (rapport H/Pt) de l'ordre de 80 % (tableau) et la taille de leurs particules métalliques, observées au microscope électronique, est de l'ordre de 15 Å (*fig.* 2, courbe 0,6 % de platine), alors que le platine déposé sur l'alumine γ selon la même méthode que celle utilisée pour l'alumine amorphe présente, pour les mêmes teneurs en métal (0,6 ou 1 %) un rapport H/Pt de 0,60 environ (13). Dans le cas où le support est constitué d'alumine γ, une interaction entre le platine et le support pourrait exister aussi, mais elle serait moins forte que dans le cas de l'alumine amorphe qui disperse mieux le platine, pour des catalyseurs à faibles teneurs en métal.

La complexité de la surface de l'alumine amorphe [(5), (6)] ne permet pas, dans l'état actuel de nos travaux, de préciser la nature des sites responsables de l'interaction avec le platine. Cependant, dans les conditions de traitement de nos catalyseurs (500°C, $H_2$), parmi les différentes variétés d'alumine, seule l'alumine amorphe est susceptible de présenter des lacunes anioniques superficielles (donneurs d'électrons) résultant d'un départ d'oxygène (5). Ces lacunes anioniques sont susceptibles de jouer un rôle dans un éventuel transfert électronique entre le platine réduit et la surface de l'alumine amorphe.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) T. A. Dorling, B. W. J. Lynch et R. L. Moss, *J. Catal.*, 20, 1971, p. 190.
(2) J. H. Sinfelt, *Progr. Symposium Ser.*, 63, 1967, p. 16.
(3) M. Boudart, *Adv. Catal. Relat. Sub.*, 20, 1969, p. 153.
(4) C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1498.
(5) C. Hoang-Van, F. Juillet et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1504.
(6) C. Hoang-Van, A. Ghorbel et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 437.
(7) C. Hoang-Van, P. A. Compagnon et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1226.
(8) P. A. Compagnon, *Thèse de spécialité*, Lyon, 1973.
(9) F. B. Sandell, *Colorimetric determination of traces of metals*, Interscience Publishers, New York, 1959.
(10) P. A. Compagnon, C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(11) C. Clinard et A. Oberlin, *J. Microsc.*, 10, 1971, p. 215.
(12) E. Czaran et K. H. Schnabel, *Acta Chim.* (Budapest), 74, 1972, p. 445.
(13) A. Ghorbel, *Thèse*, Lyon, 1974.
(14) F. Figueras, R. Gomez et M. Primet, *Adv. in Chem. Series*, 121, 1973, p. 480.

*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
*(C. N. R. S.),*
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne*

et

*Université Claude Bernard, Lyon I,*
*Laboratoire de Thermodynamique*
*et Cinétique chimiques,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de divers facteurs sur les courbes voltampérométriques obtenues à l'électrode de carbone dans les bains cryolithiques pauvres en alumine.* Note (*)

de MM. **Alain Kerouanton** et **Vincent Plichon**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'addition d'alumine, l'augmentation de la surface anodique ou l'élévation de température font apparaître l'effet d'anode sur les courbes voltampérométriques tracées dans les bains cryolitiques pauvres en alumine. Un processus d'activation-passivation basé sur l'oxydation électrochimique du carbone en présence d'espèces $O^{II-}$ est à l'origine du phénomène aux teneurs en alumine élevées.

Dans ce mémoire, nous étudions comment les courbes voltampérométriques obtenues à une électrode de carbone dans la cryolithe naturelle contenant 0,3 % en poids d'alumine résiduelle (*fig.* 1) évoluent lorsqu'on fait varier la teneur en alumine, la surface anodique, la température ou la vitesse de balayage en potentiel. L'allure des courbes initiales et les conditions expérimentales ont déjà été décrites par ailleurs ([1]).

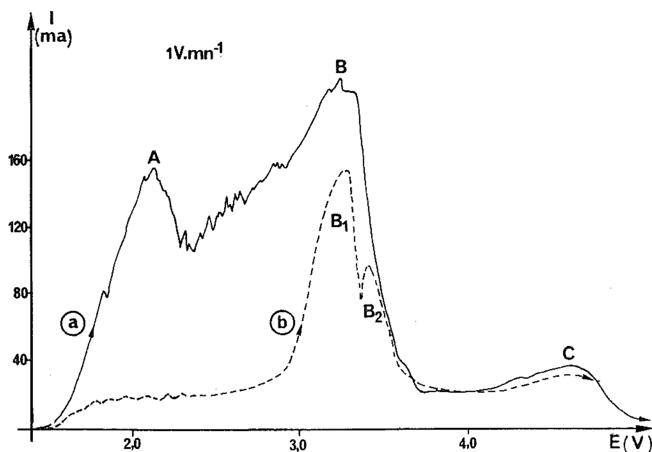



Fig. 1. — Courbes voltampérométriques à l'électrode de graphite dans la cryolithe naturelle (potentiels rapportés à l'électrode $Al^{III+}/Al^{o}$).
(*a*) $[Al_2O_3]$ = 0,4 % en poids; (*b*) $[Al_2O_3]$ = 0,2 % en poids.

1. Influence de la teneur en alumine. — L'addition d'alumine au bain augmente, à l'électrode de graphite ou de carbone vitreux, l'intensité $I_A$ du pic A et, dans une moindre mesure, l'intensité $I_B$ du pic B (en ampères) :

| % alumine.... | 0,025 | 0,05 | 0,08 | 0,12 | 0,20 | 0,35 | 0,67 | 1,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_A$ (graphite)...... | 0,02 | 0,04 | 0,08 | 0,13 | 0,30 | 1,0 | 1,6 | – |
| $I_B$ » ...... | 0,15 | 0,22 | 0,35 | 0,45 | 0,65 | 0,9 | 1,4 | – |
| $I_A$ (C vitreux)..... | – | 0,15 | 0,20 | – | 0,30 | 0,45 | 0,9 | 1,7 |
| $I_B$ » ..... | – | 0,35 | 0,40 | – | 0,45 | 0,49 | 0,49 | 0,5 |

Parallèlement, le potentiel du sommet du pic A se déplace vers les potentiels oxydants et devient supérieur au potentiel du sommet du pic B, lequel varie fort peu avec la teneur en alumine. La figure 2 montre que ce dernier finit par être complètement absorbé par le pic A (courbe *e*).

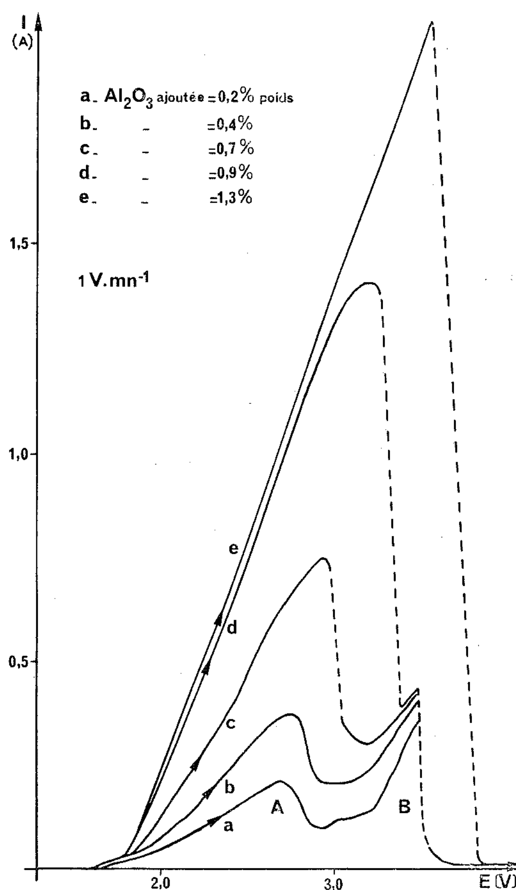



Fig. 2

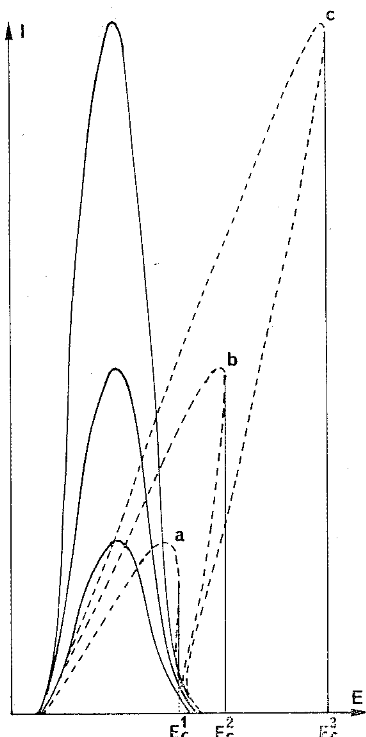



Fig. 4

Fig. 2. — Évolution avec la teneur en alumine du bain des courbes voltampérométriques tracées à une électrode de carbone (potentiels rapportés à l'électrode $Al^{III+}/Al^{o}$).

Fig. 4. — Déformation d'un pic d'activation-passivation lorsque l'intensité des courants mis en jeu augmente (courbes théoriques).

Des diminutions brutales d'intensité, identiques à celles qui caractérisent l'effet d'anode, apparaissent également sur les courbes. La figure 2 montre que pour $0,2 < (Al_2O_3)_{aj} < 0,4\ \%$ le courant « décroche » dans la partie descendante du pic B (on n'obtient plus de points de fonctionnement stationnaires). Pour $0,7 < (Al_2O_3)_{aj} < 0,9\ \%$, le phénomène affecte à la fois les pics A et B. Enfin, pour $(Al_2O_3)_{aj} = 1,3\ \%$, le pic B se trouvant absorbé par le pic A, on n'observe plus qu'une seule chute d'intensité et la courbe obtenue ressemble à celles habituellement décrites dans la littérature [(2) à (5)]. Cependant,

les courbes aller et retour restent toujours superposables. Il faut atteindre des teneurs en alumine plus élevées (1,5 %) pour qu'une importante hystérésis (0,7 V) vienne séparer les potentiels d'apparition (courbe aller) et de disparition (courbe retour) de l'effet d'anode.

Ces observations appellent trois remarques. La première concerne la mise en évidence des différents processus anodiques, qui devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que le bain s'enrichit en alumine. La deuxième se rapporte au nombre d'effets d'anode qui varie avec la teneur en alumine dissoute. Enfin, il est à noter que pour $Al_2O_3 = _{aj} > 1,3\ \%$ en poids, l'effet d'anode apparaît au niveau du pic A. Compte tenu de résultats antérieurs (1), on peut affirmer que, dans le domaine de concentration en alumine propre aux cuves industrielles d'électrolyse (entre 2 et 7 % en poids), l'effet d'anode intervient

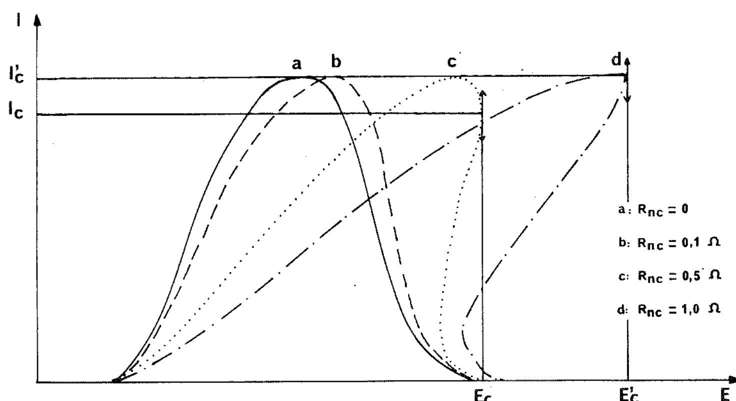



Fig. 3. — Déformation d'un pic d'activation-passivation lorsque la résistance non compensée $R_{nc}$ augmente (courbes théoriques).

au cours d'un processus d'activation-passivation basé sur l'oxydation électrochimique du carbone en présence des seules espèces $O^{II-}$.

2. Influence de la surface anodique. — L'enfoncement de l'anode de carbone dans le bain de cryolithe augmente l'intensité des courants mis en jeu. Parallèlement, le pic B s'affine et la discontinuité de courant, caractéristique de l'effet d'anode, finit par apparaître dans sa partie descendante.

3. Influence de la température. — L'augmentation des coefficients de diffusion des ions, liée à l'élévation de température fait évoluer le pic B comme précédemment. Lorsque les courants ont atteint une intensité suffisante, on observe une chute soudaine et incontrôlable du courant. L'effet d'anode ainsi manifesté disparaît par refroidissement du bain.

4. Influence de la vitesse de balayage en potentiel. — L'allure des courbes voltampérométriques n'est pas sensiblement modifiée lorsque la vitesse varie de 0,1 à 1 V/mn.

5. Discussion des résultats. — L'interprétation du rôle joué par les différents paramètres étudiés sur l'apparition de l'effet d'anode est possible depuis que l'utilisation d'une régulation à impédance interne négative a permis de comprendre l'origine des disconti-

nuités de courant observables sur les courbes voltampérométriques (6). Le potentiostat, en effet, ne compense pas la chute ohmique $\Delta U = IR_{nc}$ apparaissant entre les électrodes ndicatrice et de référence. $\Delta U$ s'ajoute au potentiel de consigne délivré par le potentiostat et déforme les pics d'activation-passivation visibles aux faibles teneurs en alumine. La figure 3 montre comment une courbe en cloche, caractéristique d'un processus d'activation-passivation (et choisie initialement symétrique par commodité) peut devenir asymétrique puis adopter une forme de Z au fur et à mesure que $R_{nc}$ croît. De par sa conception, le potentiostat est incapable de réguler de tels systèmes dans la partie des courbes où il y a rebroussement de potentiel. La discontinuité de courant de l'effet d'anode qui apparaît aux potentiels « critiques » $E_c$ et $E'_c$ (*fig.* 3) est donc la conséquence de la rupture de la régulation employée. Le même phénomène s'observe lorsque l'intensité des courants mis en jeu croît (*fig.* 4). C'est pour cette raison que l'introduction d'alumine dans le bain, l'élévation de la température ou l'accroissement de la surface anodique (qui augmentent I et donc le produit $IR_{nc}$) conduisent à l'apparition de l'effet d'anode. On remarquera sur la figure 4 que l'amplitude des rebroussements de potentiel va croissant avec les intensités mises en jeu, ce qui explique qu'il faille atteindre des teneurs en alumine relativement élevées pour que l'hystérésis de potentiel entre les tracés aller et retour se manifeste nettement.

La notion d'intensité critique $I_c$ a souvent été utilisée pour étudier l'effet d'anode dans la cryolithe fondue. Dans le cas d'une régulation potentiostatique, on peut la définir comme l'intensité pour laquelle la tangente à la courbe voltampérométrique est verticale. Il faut donc que $IR_{nc}$ atteigne des valeurs élevées pour que l'intensité critique $I_c$ coïncide avec le sommet du pic de la courbe $I - E$ ($I'_c$ sur la figure 3 *d*).

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) A. Kerouanton et V. Plichon, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 497.
(2) P. Mergault et L. Mas, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 78.
(3) N. Watanabe, K. Kato et K. Omura, *Denki Kagaku*, 37, 1969, p. 274.
(4) R. J. Snow et B. J. Welch, *Australas Inst. Min. Met. Proceed*, 221, 1967, p. 43.
(5) J. Thonstad, J. Nordmo et K. Vee, *Electrochim. Acta*, 18, 1973, p. 27.
(6) A. Kerouanton, C. Gabrielli, M. Keddam et V. Plichon, *Electroanal. Chem. and interfac. electrochem.*, 57, 1974, p. 273.

A. K. :
*Aluminium Péchiney*;
V. P. :
*Laboratoire de Chimie analytique générale, associé au C. N. R. S., ESPCI*, 10, *rue Vauquelin*, 75231 *Paris Cedex* 05.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le rôle du carbone dans la fragilité intergranulaire du fer.* Note (*) de MM. **Claude Pichard, Jean Rieu** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence bénéfique du carbone sur la fragilité intergranulaire du fer a été étudiée par des essais de résilience et des mesures de ségrégations intergranulaires. Le carbone apparaît comme ayant un rôle propre de consolidation des joints. En son absence, le joint de grains présente une fragilité intrinsèque.

De nombreux auteurs ont montré l'influence bénéfique du carbone sur la fragilité intergranulaire du fer [(1) à (4)]. Cet effet a toujours été relié à la présence de ségrégations intergranulaires de carbone dont la mise en évidence a été effectuée par diverses méthodes [(5), (6)]. Cependant, le mécanisme de consolidation des joints par le carbone n'a jamais été nettement précisé. Deux hypothèses ont été avancées :

— Le carbone agit indirectement en prenant aux joints la place d'impuretés fragilisantes.

— Le carbone a une action directe sur la cohésion des joints.

Dans une précédente étude (7) nous avions montré que certaines impuretés métalloïdiques (soufre, sélénium et tellure) en ségrégeant aux joints du fer pur provoquaient une fragilité intergranulaire importante. Nous avons envisagé ici l'effet du carbone en présence ou non de ces impuretés.

La figure 1 résume les résultats obtenus par des essais de résilience normalisés effectués sur des fers de différentes puretés trempés depuis 800°C (7). On constate que, quelle que soit la composition du fer, une addition de carbone diminue toujours la fragilité. Dans tous les cas, la température de transition s'abaisse lorsque la teneur en carbone augmente, puis se stabilise. Corrélativement, la cohésion des joints est améliorée : le carbone favorise les ruptures fragiles à clivages aux dépens des ruptures intergranulaires. Ainsi, dès que la température de transition est inférieure à — 20°C, la rupture fragile est entièrement transcristalline.

Il convient de noter ici que, si l'influence du carbone est considérable dans des fers fragilisés (*fig.* 1, courbes A, B, C et D), elle reste très importante dans des fers à très faible teneur en impuretés comme, par exemple, dans le fer de zone fondue (*fig.* 1, courbe E) et dans des fers où les impuretés résiduelles soufre, azote et oxygène, susceptibles de provoquer la fragilité intergranulaire, ont été fixées dans les grains par addition d'aluminium [(4), (7)] (*fig.* 1, courbe F). En effet, dans de tels alliages, on a tout lieu de penser que les joints de grains ne contiennent pas d'éléments fragilisants. Dans ces cas, une action propre du carbone sur la cohésion des joints apparaît plus plausible qu'une occupation préférentielle des sites de ségrégation intergranulaires par le carbone. De plus, la position interstitielle du carbone et substitutionnelle des impuretés fragilisantes n'exclut pas la possibilité de ségrégations simultanées.

Pour vérifier ce point, nous avons mesuré les ségrégations intergranulaires de sélénium et de tellure dans des fers purs à diverses teneurs en carbone par une méthode de rétrodiffusion élastique d'ions accélérés (8). Le tableau montre, par exemple, les résultats

relatifs aux ségrégations de tellure. La teneur en tellure des joints y est exprimée conventionnellement en pourcentage ramené à une monocouche de fer.

Ces résultats montrent que le carbone ne modifie pratiquement pas la quantité d'éléments fragilisants ségrégés alors qu'il diminue considérablement, par sa présence aux

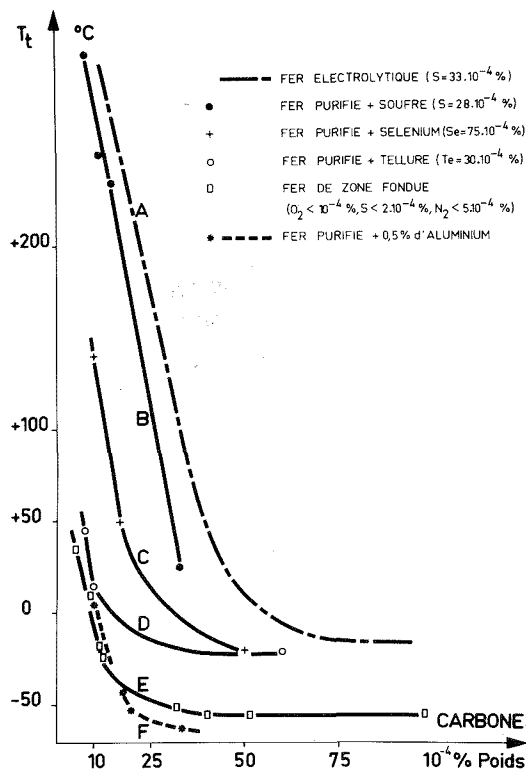



Fig. 1. — Influence de la teneur en carbone sur la température de transition de la résilience pour des fers de différentes puretés.

joints, la fragilité intergranulaire du fer. Ce dernier point a été confirmé par d'autres auteurs qui ont montré par spectroscopie Auger, dans des fers contenant du soufre et du carbone, que le carbone et le soufre sont simultanément présents sur les surfaces intergranulaires de rupture ([9]).

TABLEAU

| Composition (en $10^{-4}$ % poids) | | Concentration aux joints (en % de monocouche de fer) |
|---|---|---|
| Te | C | |
| 29 | 10 | 24 |
| 31 | 60 | 23 |
| 56 | 10 | 36 |
| 53 | 50 | 35 |

Il apparaît ainsi que le carbone ne chasse pas des joints les impuretés fragilisantes.

On peut alors se demander si un fer idéalement pur présenterait ou non une fragilité intergranulaire. Dans l'impossibilité actuelle d'obtenir un tel fer, nous avons eu recours à un alliage de fer purifié où les impuretés résiduelles ont été, comme précédemment, fixées dans le grain par addition de 0,2 % d'aluminium et qui contenait, après élaboration, $10.10^{-4}$ % de carbone. Cet alliage a été soumis à un traitement de décarburation poussé

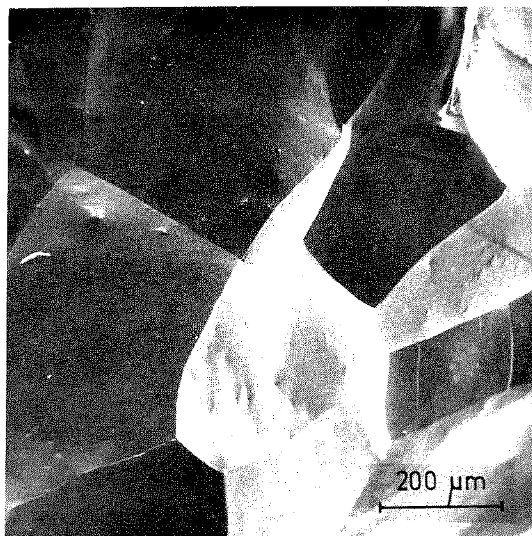



Fig. 2. — Rupture fragile intergranulaire dans l'alliage de fer purifié à 0,2 % d'aluminium décarburé (Microscopie électronique à balayage).

en phase solide sous hydrogène purifié. On sait qu'un tel traitement est susceptible d'abaisser la teneur en carbone très en-dessous de $10^{-4}$ % ([10]). La composition de cet alliage après traitement de référence à 800°C sous vide secondaire est la suivante :

| Carbone (%) | Azote (%) | Soufre (%) | Oxygène (%) | Hydrogène (%) |
|---|---|---|---|---|
| $\leqslant 5.10^{-4}$ | $<5.10^{-4}$ | $<2.10^{-4}$ | $<1.10^{-4}$ | $<0,5.10^{-4}$ |

Les propriétés mécaniques de l'alliage décarburé ont ensuite été comparées à celles du même alliage non décarburé, c'est-à-dire contenant environ $10.10^{-4}$ % de carbone.

Des essais de résilience sur éprouvettes Charpy avec entaille en U ([7]) ont montré que :

— L'abaissement de la teneur en carbone ne modifie pas la température de transition de la résilience qui reste voisine de 20°C.

— Le faciès de rupture fragile, totalement à clivages dans l'alliage à $10.10^{-4}$ % de carbone est entièrement intergranulaire dans l'alliage décarburé (*fig.* 2).

On en déduit que, dans un alliage de fer ne contenant pas d'impuretés fragilisantes ségrégées aux joints de grains, l'abaissement de la teneur en carbone à un niveau très faible conduit à un comportement fragile des joints.

La constance de la température de transition, lorsque la teneur en carbone s'abaisse au-dessous de $10.10^{-4}$ %, tend à montrer que l'énergie de propagation des ruptures intergranulaires est très voisine de l'énergie de propagation des clivages.

En définitive, nous pensons que nos résultats prouvent :

— D'une part, que le carbone diminue la fragilité intergranulaire du fer non pas en chassant du joint certaines impuretés fragilisantes, mais par son action propre sur la cohésion du joint suivant un mécanisme dont la nature reste à préciser.

— D'autre part, qu'en l'absence de carbone, un alliage sans impuretés susceptibles de fragiliser les joints présente une fragilité intergranulaire : on en conclut que, dans le fer idéalement pur, la cohésion intrinsèque des joints de grains est faible.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) P. Jolly et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 577.
(2) W. A. Fischer et A. Hofmann, *Stahl. Eisen*, 82, 1962, p. 1541.
(3) C. J. Mc Mahon Jr, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 839.
(4) J. R. Rellick et C. J. Mc Mahon Jr, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 929.
(5) J. M. Papazian et D. N. Beshers, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 497.
(6) P. J. Turner et J. M. Papazian, *Met. Scien. J.*, 7, 1973, p. 81.
(7) C. Pichard, J. Rieu et C. Goux, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 70, 1973, p. 13.
(8) C. Pichard, J. Rieu et C. Goux, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 555.
(9) B. D. Powell, H. J. Westwood, D. M. R. Taplin et H. Mykura, *Met. Trans.*, 4, 1973, p. 2357.
(10) D. F. Stein, J. R. Low Jr et A. U. Seybolt, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 1253.

*École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,*
*Département de Métallurgie,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Etienne Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'un stade de préprécipitation au cours du vieillissement d'un alliage de type maraging* Fe-19 at % Ni-3 at % Mo. Note (*) de MM. **Raymond Courrier** et **Gérard Le Caer**, présentée par M. Georges Chaudron.

La spectrométrie Mössbauer a permis de mettre en évidence un rassemblement en amas des atomes de molybdène dans les alliages bruts de trempe et, au début du revenu, un stade de préprécipitation obtenu par redissolution d'amas de molybdène ayant atteint une taille critique instable. Au cours du vieillissement, les préprécipités évoluent progressivement vers le précipité final $(Fe, Ni)_2Mo$.

La trempe des alliages Fe-19 at % Ni-3 at % Mo depuis le domaine austénitique donne une martensite massive α' sursaturée, de dureté faible [1]. La valeur de la dureté Vickers de la martensite obtenue par trempe de 850°C est voisine de 265 $H_v$. Des températures d'austénitisation comprises entre 820 et 1 200°C conduisent à des valeurs sensiblement identiques. Par contre, dès que la température de mise en solution est abaissée en-dessous de 820°C, on observe un durcissement de la martensite dont la dureté initiale passe à 290 $H_v$ après trempe de 750°C et à 295 après trempe de 720°C.

Des spectres Mössbauer ont été réalisés sur des plaquettes de l'alliage trempées de 850, 800 et 750°C. Les spectres obtenus sur les alliages bruts de trempe contiennent en apparence deux ensembles de six raies dus à la présence de deux « sites » ferromagnétiques qui sont élargis de façon dissymétrique. L'examen de l'abondance relative de chaque environnement des atomes de fer conduit à penser que la répartition des atomes dans l'alliage brut de trempe n'est pas aléatoire [2]. Il faut alors admettre une mise en amas des atomes de molybdène comme l'ont observé Ericson et coll. [3] par diffusion des rayons X sur des monocristaux d'alliages Fe-3,9 Mo et Fe-6 at % Mo revenus à 550°C. C. Servant [4] arrive aux mêmes conclusions par diffusion centrale des rayons X sur un alliage Fe-18,4 Ni-8,8 Co-2,9 at % Mo. Cette mise en amas est d'autant plus forte que la température d'austénitisation est plus basse.

Un revenu de courte durée provoque un saut brutal de dureté de 265 à 310 $H_v$. L'amplitude de ce saut est indépendante de la température dans le domaine 420-540°C [5]. La microscopie électronique en transmission sur lames minces et la spectrométrie Mössbauer montrent que ce durcissement est indépendant de la précipitation qui apparaît ultérieurement. Il n'est observé que dans les alliages riches en nickel dont la structure martensitique massive contient une densité de dislocations très élevée. Ce durcissement initial au cours de la montée en température serait lié à l'interaction des dislocations avec les atomes de molybdène.

Un revenu isotherme dans le domaine des températures compris entre 420 et 540°C entraîne un durcissement important par formation de précipités dans la matrice [[1], [5]]. L'évolution de la dureté $H_{v_{30}}$ de l'alliage trempé depuis 850°C puis revenu à température constante a été suivie en portant une attention particulière aux stades initiaux du vieillissement (*fig.* 1). Nous avons choisi des températures inférieures à 450°C de manière à retarder la précipitation. La figure 1 montre une légère augmentation de dureté qui se situe entre le durcissement quasi-instantané initial et la précipitation des composés intermétalliques. La durée de cette évolution dépend de la température de vieillissement; elle est voisine de 2 h à 444°C et 30 h à 360°C. La microscopie électronique ne permet pas de

distinguer d'évolution structurale notable pendant les premières heures du revenu. Il faut procéder à un maintien de 6 h à 460°C pour observer des précipités de très petite taille qui ont germé sur les dislocations.

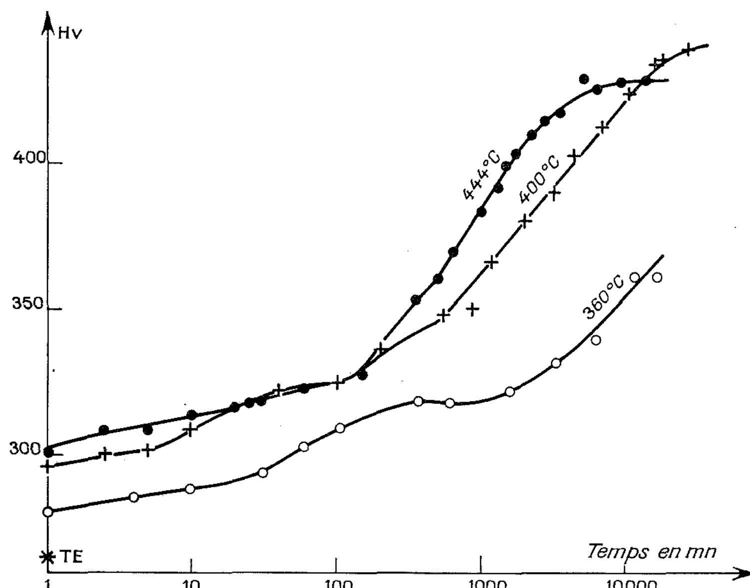



Fig. 1. — Évolution de la dureté Vickers $H_{v30}$ de l'alliage trempé à l'eau depuis 850°C et revenu à 360, 400 et 444°C.
TE représente la dureté de l'échantillon brut de trempe.

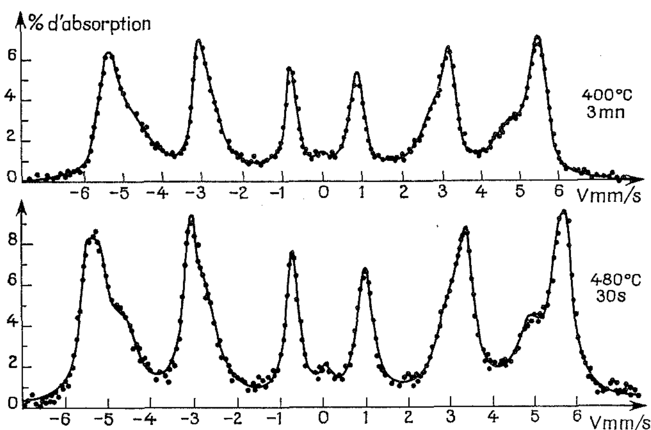



Fig. 2. — Spectres Mössbauer, à température ambiante, montrant le préprécipité paramagnétique après revenu de 30 s à 480°C et 3 mn à 400°C.

La spectrométrie Mössbauer montre que cette variation de dureté correspond à un stade de préprécipitation. La figure 2 présente deux spectres Mössbauer caractéristiques obtenus sur ces alliages. Dès les premières minutes du revenu il apparaît un composé paramagnétique dont le déplacement isomérique est voisin de 0 mm/s. La population $X_p$ de ce composé

varie très lentement avec la durée de maintien isotherme; elle ne concerne qu'une faible fraction d'atomes de fer. Le déplacement isomérique I.S.*p* reste pratiquement stable et les variations de champs internes $H_0$ et $H_1$ des deux sites magnétiques de fer restent faibles. Pendant ce temps la largeur moyenne $\Gamma_1$ du site 1 passe par un maximum (*fig.* 3). La durée spécifique de la préprécipitation est de 3 h à 444°C et de l'ordre de 15 mn seulement à 480°C. Les variations de tous les paramètres deviennent plus fortes au-delà de ce temps

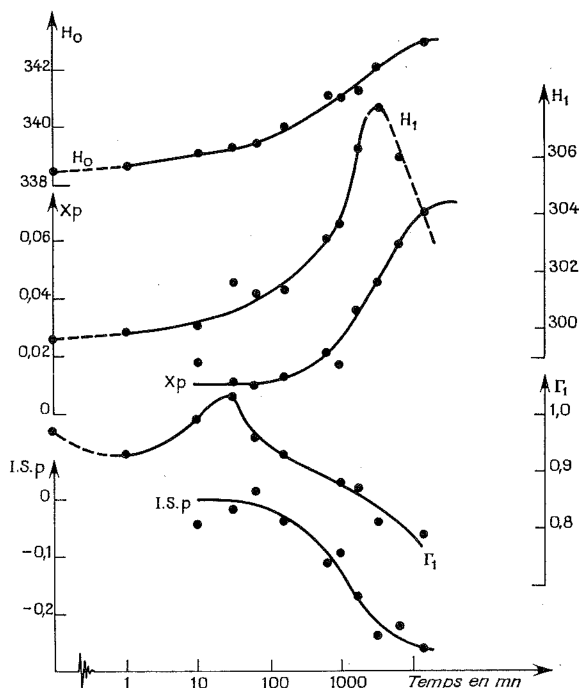



Fig. 3. — Variations, en fonction de la durée de vieillissement à 444°C, des champs internes $H_0$ et $H_1$, de la largeur moyenne $\Gamma_1$, de la population $X_p$ et du déplacement isomérique I.S.*p* du composé paramagnétique.

caractéristique de l'alliage et de la température de revenu : la précipitation proprement dite se produit.

L'examen de l'évolution des divers paramètres Mössbauer nous conduit à proposer le mécanisme de préprécipitation suivant : Au cours de la montée en température et du maintien à la température de revenu, les atomes de molybdène se mettent en amas. Ils diffusent avec une faible énergie d'activation de l'ordre de 25 kcal/at. g ([5]) vraisemblablement dans les dislocations ou par l'intermédiaire de complexes lacunes-molybdène. Il se forme alors des amas de taille croissante : les plus gros sont peu nombreux, moins riches en atomes de fer; les amas les plus proches de la composition du précipité final $Fe_2Mo$ sont thermodynamiquement plus stables pour un certain rayon critique. Les amas les plus gros sont instables et se dissolvent. Ils libèrent alors dans la matrice un grand nombre d'atomes de molybdène. Ceci explique le passage de $\Gamma_1$ par un maximum. Les atomes de molybdène libérés contribuent à la formation de nouveaux germes de préprécipités.

Ce mécanisme se poursuit jusqu'à l'obtention d'amas de taille et de composition présentant une distribution très étroite, au détriment des amas les plus gros. Lorsque cette distribution finale est obtenue, il existe une répartition uniforme des préprécipités dans la matrice. La précipitation proprement dite peut alors démarrer. Les préprécipités invisibles au microscope électronique croissent alors à l'aide des atomes de molybdène en solution dans la matrice. Ils évoluent ensuite de façon continue vers le précipité final de type $(Fe, Ni)_2Mo$ (6).

(*) Séance du 6 janvier 1975.

(1) R. Courrier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1514.
(2) G. le Caer, *Thèse*, Nancy, 1974.
(3) T. Ericsson, S. Mourikis et J. B. Cohen, *J. of Mat. Science*, 5, 1970, p. 901.
(4) C. Servant et G. Maeder, *XVIe Colloque métallurgique*, Saclay, 1973.
(5) R. Courrier, *Thèse*, Nancy, 1972.
(6) J. M. Genin, G. le Caer, Ph. Maitrepierre et B. J. Thomas, *Scripta Met.*, 8, 1974, p. 15.

*Laboratoire de Métallurgie*
*associé au C. N. R. S. sous le n°* 159,
*École Nationale Supérieure de la Métallurgie*
*et de l'Industrie des Mines,*
*Parc de Saurupt,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Insertion des pentafluorures d'antimoine, de niobium et de tantale dans le graphite.* Note (*) de MM. **Jean Mélin** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

Le pentafluorure d'antimoine pur réagit à l'état liquide ou gazeux sur le graphite pour donner un composé d'insertion, bleu noir, de formule approximative $C_{6,5}SbF_5$, appartenant au premier stade. Les pentafluorures de niobium et de tantale ne s'insèrent de façon notable qu'en présence de chlore ou de brome; les produits formés, de couleur noire et de composition comprise entre $C_{16,6}MF_5$ et $C_{17,6}MF_5$ sont du deuxième stade. La distance interplanaire est de 8,46 Å dans $C_{6,5}SbF_5$ et de 8,41 Å pour les trois composés de stade deux.

Alors que de très nombreux chlorures ont été insérés dans le graphite, les travaux concernant les fluorures se limitent à une courte étude de J. Maire [1] au sujet de $UF_6$, à un travail de W. Rüdorff et A. Boeck [2] relatif à l'insertion de $SbF_3Cl_2$, enfin à une note brève et partiellement inexacte de J. M. Lalancette et J. Lafontaine [3] concernant celle de $SbF_5$.

Le petit nombre de résultats s'explique en partie par le caractère ionique marqué de nombreux fluorures : la forte cohésion des réseaux ioniques tridimensionnels est peu favorable à l'insertion; de plus les points de fusion et d'ébullition élevés obligent à travailler dans des conditions qui conduisent à la fluoration du graphite plutôt qu'à la formation de composés lamellaires [2]. Les pentafluorures d'antimoine (P.F. 7°C, P.E. 150°C), de niobium (P.F. 80°C, P.É. 234°C) et de tantale (P.F. 96°C, P.E. 230°C) ne présentent pas cet inconvénient et leur action sur le graphite peut être étudiée à l'aide d'un appareillage simple.

Nous avons opéré sur du graphite naturel de Madagascar et sur du pyrographite P. G. C. C. L. commercialisé par la Société « Le Carbone Lorraine » dans le classique tube à deux boules en verre « pyrex » [4]. Les halogénures y sont introduits en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec. La présence de chlore ou de brome est indispensable à la réaction avec les pentafluorures de niobium et de tantale. Ramenés à l'atmosphère, les tubes sont immédiatement scellés.

En accord avec les observations de J. M. Lalancette et J. Lafontaine, le composé le plus riche est obtenu vers 70°C par action directe de la vapeur ou du liquide durant quelques jours. Il s'agit d'un produit bleu noir, contenant 73 à 74 % de réactif inséré, ce qui correspond à la formule $C_{6,5}SbF_5$. Les composés moins riches dont la teneur en $SbF_5$ est inférieure à 65 % ($C/SbF_5 > 9$) sont noirs.

Les pentafluorures de niobium et de tantale réagissent en présence de chlore ou de brome dès la fusion du réactif et la température optimale pour la réaction est de l'ordre de 100°C.

Le graphite initial perd son aspect brillant, se boursoufle et prend une coloration plus foncée. A température plus élevée, on obtient des produits moins riches en halogénure et un essai effectué à 350°C dans un tube en acier inoxydable a conduit à des composés très pauvres.

L'attaque du verre « pyrex » par ces fluorures ne permet pas une étude commode de la stabilité thermique de ces préparations. Elles sont d'autre part assez sensibles à l'humidité; abandonnés à l'atmosphère, les composés $C_{6,5}SbF_5$ deviennent rapidement noirs et s'entourent d'un liquide visqueux et très corrosif.

L'étude des raies 001, associée à des mesures dilatométriques effectuées sur des échantillons conservés sous azote desséché a permis de fixer le stade et la période d'identité $I_c$ selon l'axe $\vec{c}$ du graphite initial des produits obtenus soit : $I_c = 8{,}46$ Å pour le composé du premier stade obtenu avec $SbF_5$, $I_c = 8{,}41\text{ Å} + 3{,}35\,(n-1)\text{Å}$ pour les composés de stade $n$ supérieur à 1.

Les résultats concernant l'insertion du pentafluorure d'antimoine figurent intégralement dans le pli cacheté n° 15552 accepté par l'Académie des Sciences dans sa séance du 19 novembre 1973 ([5]).

Les données cristallographiques de J. M. Lalancette et J. Lafontaine sur $C_{6,5}SbF_5$ sont erronées : elles correspondent sans doute à un produit partiellement décomposé.

Le tableau ci-dessous donne une vue d'ensemble de nos résultats :

TABLEAU

| Réactif | Température de la réaction (°C) | % de réactif inséré | Composition | Stade | $I_c$ (Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| $SbF_5$ | 23 | 22 | $C_{61}SbF_5$ | – | – |
| | 54 | 58 | $C_{13,2}SbF_5$ | 2ᵉ / 3ᵉ | 11,76 / 15,11 |
| | 70 | 73 | $C_{6,5}SbF_5$ | 1ᵉʳ | 8,46 |
| | 88 | 68 | $C_{8,7}SbF_5$ | 1ᵉʳ | 8,33 |
| | | décomposé à l'atmosphère | | 2ᵉ | 11,76 |
| $NbF_5$ | 100 | 48 | $C_{17,2}NbF_5$ | 2ᵉ | 11,78 |
| | 106 | 49 | $C_{16,6}NbF_5$ | 2ᵉ | 11,76 |
| | 110 | sans atmosphère de chlore — pas de réaction | | | |
| $TaF_5$ | 105 | 57 | $C_{17,6}SbF_5$ | 2ᵉ | 11,76 |
| | 165 | 51 | $C_{22,4}SbF_5$ | 3ᵉ | 15,14 |
| | 350 | réaction faible et variable avec la nature du graphite entre 110 et 165°C sans atmosphère de chlore — absence de réaction | | | |

Le parallélisme entre l'insertion des fluorures et celles des chlorures [([2]), ([3]), ([6]) à ([10])] est net pour cette série de composés. Les halogénures d'antimoine ($SbF_5$, $SbF_3Cl_2$, $SbCl_5$) sont capables de s'insérer à l'état pur et donnent des composés du premier stade, alors que ceux du niobium ($NbF_5$, $NbCl_5$) et du tantale ($TaF_5$, $TaCl_5$) ne réagissent qu'en présence de chlore et de brome et ne conduisent qu'au deuxième stade.

Par contre, les fluorures s'insèrent en proportion plus importante que les chlorures (rapport $C/MX_5$ égal à 6,5 pour $SbF_5$ et à 12 pour $SbCl_5$) malgré une distance interplanaire plus faible (8,41 Å pour les fluorures et 9,36 Å pour les chlorures). Le volume moindre et l'électronégativité plus grande du fluor permettent d'expliquer ce phénomène.

Il serait certainement intéressant de poursuivre les essais d'insertion des fluorures en opérant à température peu élevée dans des solvants appropriés.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) J. MAIRE, *Proc. U. N. Internat. Conf. Peace ful uses at. energy*, *2nd*, Genève, p. 392.
(2) A. BOECK et W. RUDORFF, *z. Anorg. allg. Chem.*, 384, 1971, p. 169-176.
(3) J.-M. LALANCETTE et J. LAFONTAINE, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, p. 815.
(4) A. HEROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.
(5) J. MELIN et A. HEROLD, pli cacheté Académie des Sciences, n° 15 552, 1973.
(6) J. MELIN et A. HEROLD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 877-879.
(7) J. G. HOOLEY, *Carbon*, 10, 1972, p. 155-163.
(8) A. BOECK et W. RUDORFF, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 397, 1973, p. 179-196.
(9) J. G. HOOLEY, *Carbon*, 11, 1973, p. 225-236.
(10) C. BALESTRERI, R. VANGELISTI, J. MELIN et A. HEROLD, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 279.

*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
*Université de Nancy I,*
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE QUANTIQUE. *Une approche théorique (méthode CNDO/2) de la géométrie et de la conformation de l'aminophosphine* $H_2N-PH_2$. Note (*) de M^mes **Michèle Barthelat**, **Raymonde Mathis**, MM. **Jean-François Labarre** et **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'utilisation de la méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation CNDO/2 permet de proposer une géométrie optimale — obtenue sur la base du critère d'énergie minimale — pour la molécule $H_2N$-$PH_2$. L'atome d'azote présente un caractère pyramidal marqué. La molécule existe, en outre, dans une conformation gauche où l'un des plans PNH est bissecteur de l'angle HPH.

Une analyse des spectres infrarouge et de RMN de composés du phosphore tri, tétra ou pentacoordonné renfermant le groupement P—N—H ou $P-NMe_2$ [(1) à (7), (15)] et une étude systématique de la réactivité de diverses aminophosphines vis-à-vis d'agents hydroxylés, aminés ou carboxylés [(1), (7)] nous ont permis de dégager un certain nombre de conclusions quant à la multiplicité de la liaison P—N et à l'existence de conformères privilégiés dans ces types de composés.

Il nous a paru intéressant de chercher à étayer les résultats ainsi obtenus au moyen d'une approche quantique de la structure électronique et conformationnelle de quelques molécules de référence, la plus simple d'entre elles étant, dans la série étudiée, l'aminophosphine $H_2N-PH_2$.

Nous avons, pour ce faire, utilisé la méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation CNDO/2 de Pople et coll. [(8), (9), (10)], dont l'efficacité en pareil cas a été démontrée, tant dans la chimie du phosphore (11) que dans celle d'autres éléments (12).

La géométrie de la molécule $H_2N-PH_2$ n'a, à notre connaissance, jamais été déterminée. Les seuls éléments dont nous disposons proviennent d'un calcul *ab initio* d'optimisation effectué par Csizmadia et coll. [(13), (14)] mais les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne la distribution spatiale des liaisons autour de l'atome d'azote, s'accordent mal avec les idées que l'expérience donne quant à l'état d'hybridation de ce dernier.

C'est essentiellement pour cette raison que nous avons repris par la méthode CNDO/2, la détermination de la géométrie optimale et de la configuration privilégiée de l'amino phosphine.

Tous les calculs ont été effectués dans le cadre de la paramétrisation originale [(8), (9), (10)] au moyen de l'ordinateur « CII » 10070 de l'Université Paul-Sabatier de Toulouse.

GÉOMÉTRIE OPTIMALE. — Nous sommes donc partis de la géométrie (désignée ici par G 1) obtenue par Csizmadia et coll. [(13), (14)] : $d(P-H) = 1{,}42$ Å; $d(P-N) = 1{,}65$ Å; $d(N-H) = 1{,}02$ Å; $\widehat{HPH} = \widehat{HPN} = 97{,}0°$; $\widehat{HNH} = \widehat{HNP} = 120{,}0°$; dans ce modèle, le plan HNH est bissecteur de l'angle HPH.

En maintenant constantes les longueurs $d(P-H)$ et $d(N-H)$ nous avons optimisé un à un les autres paramètres (en conservant toutefois l'égalité des deux angles HPN entre eux et celle des deux angles HNP entre eux) sur la base du critère d'énergie minimale,

Autour de l'atome d'azote, ce critère est satisfait pour $\widehat{HNH} = 113°$ et $\widehat{HNP} = 120°$. On peut remarquer toutefois que si l'on impose arbitrairement la condition $\widehat{HNH} = \widehat{HNP}$, l'énergie minimale (supérieure de 0,5 kcal/mole à celle obtenue ci-dessus) correspond à $\widehat{HNH} = \widehat{HNP} = 120°$, ce qui est le résultat obtenu par Csizmadia et coll. [(13), (14)].

Autour de l'atome de phosphore, l'optimisation donne $\widehat{HPH} = 90°$ et $\widehat{HPN} = 104°$. Ici encore, en imposant *a priori* $\widehat{HPH} = \widehat{HPN}$, l'énergie minimale (supérieure de 1,4 kcal/mole à la précédente) correspond à $\widehat{HPH} = \widehat{HPN} = 99°$, valeur proche de celle indiquée par Csizmadia (97°).

En adoptant alors pour paramètres géométriques de départ (G 2) : $d\,(N-H) = 1{,}02$ Å ; $d\,(P-H) = 1{,}42$ Å ; $\widehat{HNH} = 113°$ ; $\widehat{HNP} = 120°$ ; $\widehat{HPH} = 90°$ ; $\widehat{HPN} = 104°$ et en disposant perpendiculairement les plans bissecteurs des angles HNH et HPH, nous avons fait varier l'énergie en fonction de la seule distance (P – N). Le minimum correspond à $d\,(P-N) = 1{,}73$ Å.

Analyse conformationnelle. — La géométrie optimale étant ainsi complètement définie, nous avons alors procédé à une analyse conformationnelle du système lors d'une rotation du groupement $NH_2$ d'un angle θ autour de l'axe P – N (*fig.* 1 *a*).

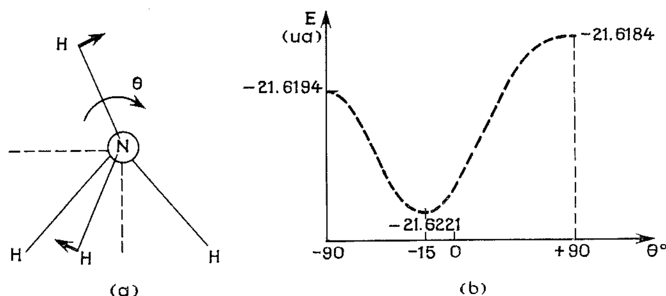



Fig. 1

Les rotations ont été comptées positivement dans le sens trigonométrique défini pour un observateur placé sur P et regardant vers N.

La figure 1 *b* montre que E présente un minimum pour $\theta \simeq -15°$, valeur qui définit une conformation dans laquelle l'un des plans PNH est bissecteur de l'angle HPH (*fig.* 2).

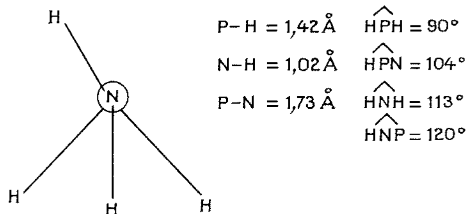



Fig. 2

Les conformations *cis* ($\theta = -90°$) et *trans* ($\theta = +90°$) sont sensiblement plus hautes en énergie (1,69 et 2,32 kcal/mole respectivement); leur poids doit donc être considéré comme négligeable.

*En résumé*, la géométrie optimale et la conformation privilégiée obtenues par la méthode CNDO/2 sont rassemblées dans la figure 2.

L'origine du désaccord entre ces résultats et ceux de Csizmadia et coll. réside vraisemblablement dans le fait que nous avons admis que les angles HNH et HNP d'une part, HPH et HPN d'autre part, peuvent être différents, ce qui nous semble conforme à l'intuition chimique.

La méthode CNDO/2 permet en outre de conférer à l'atome d'azote un caractère pyramidal accusé, ce qui va tout à fait dans le sens de ce que donne l'expérience [(1) à (7)].

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) N. Ayed, R. Mathis, R. Burgada et F. Mathis, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1085.

(2) R. Mathis, N. Ayed, Y. Charbonnel et R. Burgada, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 493.

(3) R. Mathis, T. Bouissou, N. Ayed, J. Khemdoudi et F. Mathis, Communication à *V International Conference of Organic Phosphorus Chemistry*, Gdànsk, 16-21 septembre 1974.

(4) F. Mathis, Conférence à *V International Conference of Organic Phosphorus Chemistry*, Gdànsk, 16-21 septembre 1974 (à paraître dans *Phosphorus*).

(5) R. Mathis, R. Burgada et M. Sanchez, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1201-1210.

(6) R. Mathis, M. Barthelat, L. Lopez et J. Barrans, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 649.

(7) H. Boudjebel, H. Gonçalves et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(8) J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, S 136.

(9) J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3289.

(10) D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 158.

(11) *Cf.* par exemple M. C. Bach, C. Brian, J. F. Labarre, C. Leibovici et A. Dargelos, *J. Mol. Struct.*, 17, 1973, p. 23.

(12) *Cf.* par exemple G. Robinet, J. F. Labarre et C. Leibovici, *Chem. Phys. Letters*, 22, 1973, p. 356 et références incluses.

(13) I. G. Csizmadia, A. H. Cowley, M. W. Taylor, L. M. Tel et S. Wolfe, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, p. 1147.

(14) I. G. Csizmadia, A. H. Cowley, M. W. Taylor et S. Wolfe, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, p. 433.

(15) M. C. Labarre et Y. Coustures, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 534 et *C. R. Acad. Sci.*, 276, série C, 1973, p. 133.

M. B., R. M. et F. M. :

*Laboratoire des Hétérocycles du phosphore et de l'azote (Chimie-Physique II), Université Paul-Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex;*

J.-F. L. :

*Laboratoire de Chimie de Coordination du C. N. R. S.,*
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude préliminaire du chlorure de chrome* (III) *triéthylène-diamine, dihydraté* : $(+)_{589}$ Cr $en_3$ $Cl_3$, 2 $H_2O$. Note (*) de Mlles **Annick Whuler**, **Catherine Brouty**, M. **Pierre Spinat** et Mme **Paulette Herpin**, présentée par M. Jean Wyart.

Contrairement au sel de cobalt qui est tétragonal ($a = 9{,}682$ Å, $c = 16{,}287$ Å, P $4_3$ $2_1$), le complexe actif de chrome $(+)_{589}$ Cr $en_3$ $Cl_3$, 2 $H_2O$ cristallise dans le groupe monoclinique P $2_1$. Les paramètres cristallins sont $a = 15{,}083$ (5) Å, $b = 11{,}137$ (6) Å, $c = 11{,}078$ (8) Å et $\beta = 109{,}36$ (5)°, avec quatre molécules par maille.

Les complexes racémiques hydratés $(\pm)$ Co $en_3$ $Cl_3$ et $(\pm)$ Cr $en_3$ $Cl_3$ étant isotypes l'un de l'autre [([1]), ([4])], il a paru intéressant de rechercher s'il en était de même pour les complexes actifs correspondants : $(+)_{589}$ Co $en_3$ $Cl_3$, $H_2O$ et $(+)_{589}$ Cr $en_3$ $Cl_3$, $n$-$H_2O$.

TABLEAU I

*Distances interréticulaires* $(+)_{589}$ Co $en_3$ $Cl_3$, $H_2O$

| *h k l* | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|
| 1 0 1....... | 8,322 | 8,323 | tf |
| 1 1 0....... | 6,846 | 6,856 | TTF |
| 1 0 2....... | 6,232 | 6,236 | TTF |
| 2 0 0....... | 4,840 | 4,843 | f |
| 2 0 1....... | 4,640 | 4,639 | f |
| 2 1 1....... | 4,184 | 4,186 | M |
| 0 0 4....... | 4,072 | 4,074 | TF |
| 2 1 2....... | 3,823 | 3,823 | tf |
| 2 0 3....... | 3,613 | 3,615 | tf |
| 1 1 4....... | 3,500 | 3,500 | f |
| 2 2 0....... | 3,423 | 3,424 | tf |
| 2 2 1....... | 3,350 | 3,350 | f |
| 3 0 1....... | 3,165 | 3,165 | M |
| 2 2 2....... | 3,155 | 3,155 | F |
| 2 0 4....... | 3,116 | 3,116 | M |
| 3 1 0....... | 3,061 | 3,061 | M |
| 3 1 1....... | 3,009 | 3,008 | M |
| 1 1 5....... | 2,942 | 2,942 | tf |
| 2 2 3....... | 2,895 | 2,895 | M |
| 3 1 2....... | 2,866 | 2,865 | M |
| 2 0 5....... | 2,703 | 2,702 | M |
| 3 1 3....... | 2,667 | 2,667 | M |
| 2 2 4....... | 2,620 | 2,620 | M |
| 1 0 6....... | 2,614 | 2,614 | tf |
| 3 1 4....... | 2,447 | 2,446 | F |
| 3 2 3....... | 2,407 | 2,406 | f |
| 4 0 1....... | 2,394 | 2,393 | f |
| 2 2 5....... | 2,360 | 2,359 | tf |
| 2 1 6....... | 2,300 | 2,300 | f |
| 3 0 5....... | 2,293 | 2,292 | tf |
| 3 3 0....... | 2,282 | 2,281 | tf |
| 3 3 1....... | 2,259 | 2,256 | tf |
| 4 1 2....... | 2,256 | | |
| 3 1 5....... | 2,231 | 2,231 | tf |
| 4 1 3....... | 2,155 | 2,155 | f |
| 4 2 1....... | 2,146 | 2,145 | f |
| 2 2 6....... | 2,127 | 2,127 | f |
| 3 3 3....... | 2,104 | 2,104 | f |
| 2 0 7....... | 2,097 | 2,097 | f |
| 1 0 8....... | 1,992 | 1,991 | f |
| 3 3 4....... | 1,991 | | |
| 4 0 5....... | 1,943 | 1,943 | f |
| 4 2 4....... | 1,911 | 1,911 | f |
| 3 2 6....... | 1,909 | | |
| 5 1 1....... | 1,886 | 1,884 | f |
| 5 0 2....... | 1,884 | | |
| 4 3 2....... | 1,884 | | |
| 2 0 8....... | 1,877 | 1,876 | f |
| 4 2 5....... | 1,803 | 1,803 | tf |
| 5 1 3....... | 1,792 | 1,793 | tf |
| 4 1 6....... | 1,776 | 1,776 | f |
| 2 2 8....... | 1,750 | 1,750 | f |
| 1 1 9....... | 1,750 | | |
| 5 0 4....... | 1,749 | | |
| 4 3 4....... | 1,749 | | |
| 5 1 4....... | 1,721 | 1,721 | f |
| 3 1 8....... | 1,695 | 1,695 | F |
| 2 0 9....... | 1,695 | | |
| 4 2 6....... | 1,693 | | |

La structure du composé $(+)_{589}$ Co en$_3$ Cl$_3$, $H_2O$ a été déterminée par Iwata, Nakatsu et Saito [5]. Afin d'en effectuer un cliché de Seemann Bohlin, le complexe a été préparé à partir du chloro-*d*-tartrate correspondant [6] suivant la méthode de Kutal et Bailar [7]. Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés et les différentes raies du cliché indexées (tableau I) :

$$a = 9{,}682 \pm 0{,}002\,\text{Å}; \; c = 16{,}287 \pm 0{,}002\,\text{Å};$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ{,}00.$$

Ces résultats sont totalement conformes à ceux donnés par les auteurs précédents.

En ce qui concerne le complexe $(+)_{589}$ Cr en$_3$ Cl$_3$, n-$H_2O$, celui-ci n'a jamais fait l'objet d'une détermination cristallographique. Sa préparation a été effectuée à partir du racémique correspondant [8] en utilisant la méthode de séparation préconisée par Galsbol [9]. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse saturée à 20°C.

Le pouvoir rotatoire a été mesuré, en solution aqueuse, sur le produit fraichement préparé. Pour la raie jaune du sodium ($\lambda_D$ = 589 nm) le pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha]_D = +103^\circ$ et le pouvoir rotatoire moléculaire $[M]_D = +386^\circ$, ce qui est en très bon accord avec les valeurs déterminées par Galsbol [9].

L'analyse thermogravimétrique, effectuée sur des cristaux réduits en poudre indique deux molécules d'eau pour une molécule $(+)_{589}$ Cr en$_3$ Cl$_3$.

La maille cristalline, de symétrie monoclinique, a été déterminée à l'aide de diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg effectués autour de l'axe [010].

TABLEAU II

*Distances interréticulaires* $(+)_{589}$ Cr en$_3$ Cl$_3$, 2 $H_2O$

| *h k l* | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ | *h k l* | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{1}$ 0 1....... | 10,188 | 10,186 | F | 4 0 0....... | 3,557 | 3,556 | M |
| $\bar{1}$ 1 1....... | 7,517 | 7,512 | TF | $\bar{1}$ 1 3....... | 3,492 | 3,492 | M |
| 1 1 1....... | 6,131 | 6,134 | F | $\bar{4}$ 1 2....... | 3,370 | 3,370 | f |
| 2 1 0....... | 5,996 | 6,003 | F | 1 3 1....... | 3,313 | 3,312 | F |
| 0 2 0....... | 5,569 | 5,572 | f | 2 3 0....... | 3,291 | 3,288 | F |
| 1 2 1....... | 4,437 | 4,435 | f | $\bar{2}$ 3 1....... | 3,287 | | |
| 2 2 0....... | 4,385 | 4,376 | tf | 1 1 3....... | 3,032 | 3,030 | tf |
| $\bar{2}$ 2 1....... | 4,375 | | | 0 3 2....... | 3,027 | | |
| 3 1 0....... | 4,364 | | | 2 3 1....... | 3,010 | 3,010 | f |
| 3 0 1....... | 3,864 | 3,864 | M | $\bar{5}$ 1 1....... | 2,906 | 2,906 | tf |
| $\bar{3}$ 2 1....... | 3,714 | 3,714 | f | $\bar{5}$ 1 2....... | 2,845 | 2,846 | f |
| $\bar{1}$ 0 3....... | 3,677 | 3,675 | M | $\bar{1}$ 3 3....... | 2,612 | 2,611 | f |
| 2 0 2....... | 3,671 | | | 2 3 2....... | 2,610 | | |

Les paramètres de la maille ont été affinés à l'aide d'un programme de moindres carrés à partir de la mesure des positions des raies d'un diagramme de Seemann Bohlin ($\lambda_{FeK_\alpha}$, étalon interne Si). Le tableau II donne l'indexation de ce cliché :

$$a = 15{,}083 \pm 0{,}005\,\text{Å}; \quad b = 11{,}137 \pm 0{,}006\,\text{Å}; \quad c = 11{,}078 \pm 0{,}008\,\text{Å};$$

$$\alpha = \gamma = 90{,}00^\circ; \quad \beta = 109{,}36^\circ \pm 0{,}05^\circ;$$

$$\text{Volume de la maille} = 1\,755{,}6\,\text{Å}^3.$$

La densité calculée est $d = 1{,}417$ pour quatre molécules par maille. Le réseau de la maille est P. Le composé étant actif, le groupe de symétrie ne doit comporter aucun élément inverse, donc ne peut être que P 2 ou P $2_1$.

Un passage sur diffractomètre automatique « Philips » Pw 1100, en vue de la détermination de la structure cristalline, a permis d'observer qu'il existe une extinction systématique,

$$0\ k\ 0 \qquad \text{pour} \quad k = 2n+1.$$

On en déduit donc, sans ambiguïté, que le groupe de symétrie est P $2_1$.

La très grande ressemblance existant entre les complexes racémiques Co $en_3$ $Cl_3$ et Cr $en_3$ $Cl_3$ ne se retrouve donc pas au niveau des composés actifs : $(+)_{589}$ Co $en_3$ $Cl_3$ a une maille quadratique et, par conséquent, est uniaxe tandis que $(+)_{589}$ Cr $en_3$ $Cl_3$ possède la symétrie monoclinique; ses cristaux sont donc biaxes.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) TERBERG, *J. Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 58, 1939, p. 93-98.
(2) P. ANDERSEN, F. GALSBOL et S. E. HARNUNG, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 3027-3037.
(3) M. RANCKE-MADSEN et F. WOLDBYE, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 3405-3412.
(4) A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT et P. HERPIN, *Act. Cryst.*, 1975, (à paraître).
(5) M. IWATA, K. NAKATSU et Y. SAITO, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 2562-2571.
(6) A. BROOMHEAD, F. P. DWYER et J. W. HOGARTH, *Inorg. Synth.*, 6, 1960, p. 183-185.
(7) C. KUTAL et J. C. BAILAR, *J. Phys. Chem.*, 76, n° 1, 1972, p. 119-127.
(8) R. D. GILLARD et P. R. MITCHELL, *Inorg. Synth.*, XIII, 1972, p. 184-186.
(9) F. GALSBOL, *Inorg. Synth.*, XII, 1970, p. 274-280.

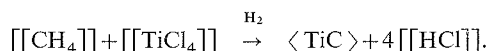
*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie*
*associé au C. N. R. S.,*
*Université Pierre-et-Marie-Curie,*
Tour 16,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Dépôt chimique en phase vapeur de carbure de titane sur substrat oxyde au four à image d'arc.* Note (*) de MM. **Michel Ducarroir**, **Michel Jaymes** et **Léon Gion**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du dépôt de carbure de titane à partir d'une phase gazeuse sur un support d'alumine frittée est réalisée au foyer d'un four à image d'arc. Dans ces conditions, le carbure se dépose au-dessus de 1 000°C, au-dessous de cette température on forme des oxydes de titane. L'adhérence du carbure au substrat est liée à la présence de ces oxydes.

Le dépôt de carbure de titane à partir d'un mélange gazeux est depuis fort longtemps le sujet de nombreuses recherches. La plupart des travaux antérieurs traitent du revêtement de substrats métalliques ou en graphite [([1]) à ([6])]. Les expériences avec des supports non conducteurs ont été peu abordées [([7]), ([8])] par suite des difficultés que l'on rencontre pour porter ces substrats à haute température. Le chauffage par concentration de rayonnement associé à la technique dite du front chaud ([9]) permet de s'affranchir en partie de cette difficulté. Dans ces conditions le dépôt est localisé aux seules surfaces situées dans la zone de haute densité énergétique.

La phase gazeuse que nous avons utilisée est un mélange de $TiCl_4$, $CH_4$ et $H_2$ ; le substrat est une pastille d'alumine frittée polycristalline (cristaux de 1 à 10 μ), de densité 3,98. La réaction globale de précipitation s'écrit :



$$[[CH_4]] + [[TiCl_4]] \xrightarrow{H_2} \langle TiC \rangle + 4[[HCl]].$$

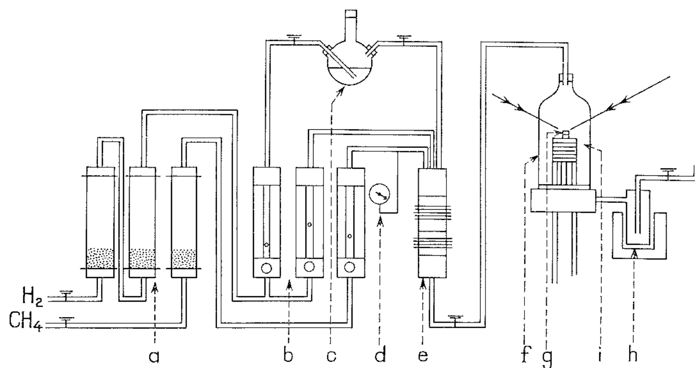
L'hydrogène n'intervient pas au niveau du bilan réactionnel, mais joue le triple rôle de vecteur des vapeurs de tétrachlorure, d'inhibiteur de la décomposition du méthane et de réducteur.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure. Les gaz $H_2$ et $CH_4$ traversent des accessoires classiques [pièges à eau, à oxygène (*a*), débitmètres et manomètres] et débouchent dans une chambre de mélange (*e*) avant d'être introduits au sommet du réacteur (*f*). Un courant d'hydrogène, à la pression atmosphérique, entraîne par barbottage $TiCl_4$ maintenu à 20°C (*c*). Un autre débit d'hydrogène peut pénétrer directement dans le mélangeur (*e*). Ce dernier est maintenu à 100°C pour éviter toutes condensations ultérieures. Le réacteur (*f*) est un cylindre de silice transparente fermé par un flasque métallique raccordé à une pompe à vide par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide (*h*). Le substrat d'alumine (*g*) est placé dans l'axe de l'écoulement gazeux sur un support tubulaire réfractaire. Un anneau fortement réfrigéré (*i*), destiné à la localisation des produits condensables, entoure le substrat.

Le réacteur est disposé de telle sorte que le substrat d'alumine se trouve au foyer d'un miroir parabolique à axe vertical et reçoive un rayonnement concentré lui permettant de s'échauffer. Le faisceau énergétique éclairant ce miroir provient, après réflexion sur un plan à facettes orienté à 45°, d'une lampe à arc court sous pression de xénon. Cette source est placée au foyer d'un second miroir parabolique à axe horizontal de mêmes caractéristiques optiques que le premier.

On peut, à l'aide de considérations simples, calculer les débits respectifs de gaz pour obtenir une composition atomique déterminée de la phase gazeuse. Nos expériences ont été réalisées avec un mélange initial tel que :

Ti = 0,64 %; C = 0,65 %; Cl = 2,56 %; H = 96,15 % (soit Ti/C ≅ 1). Le débit total est de 55 l. $h^{-1}$. La vitesse linéaire moyenne des gaz au niveau de l'échantillon est faible par suite de la section importante du réacteur. La température a été mesurée à l'aide de thermocouples introduits dans le substrat et dont la soudure chaude est située à 1 mm de la surface recevant le rayonnement concentré. Par suite du caractère agressif de l'atmosphère du réacteur nous n'avons pu mesurer que les températures initiales de l'alumine : les thermocouples se dégradant très rapidement en cours d'expérience. Le réglage de cette température initiale « $\theta_i$ » a été réalisé soit en défocalisant la pièce d'alumine, soit en ajustant la puissance de la lampe source. La durée des traitements a été fixée primitivement de 30 à 45 mn.




L'analyse radiocristallographique des surfaces traitées a révélé la présence de carbure de titane $TiC_x$. La détermination du paramètre « *a* » de la maille cubique permet d'estimer que *x* varie entre 0,8 et 0,9 ([10]). Le carbure est orienté préférentiellement soit dans la direction $A_4$, soit dans la direction $A_3$. La grosseur moyenne des cristaux obtenus et leur forme semble dépendre essentiellement de la température de traitement (de 800 à 1 500°C). L'adhérence de TiC à l'alumine est : satisfaisante si $\theta_i < 1\,000$°C, très mauvaise si $\theta_i > 1\,000$°C.

L'observation du « front chaud » au cours des essais nous a permis de remarquer que l'aspect macroscopique du dépôt changeait continuellement pendant les premiers instants de la réaction et se stabilisait. Cette « évolution » dépendant essentiellement de la température $\theta_i$. Nous avons, en conséquence, réduit le temps de réaction à quelques minutes et analysé les couches déposées pour différentes températures initiales.

$\theta_i < 1\,000$°C : l'analyse radiocristallographique révèle la présence d'oxydes $TiO_2$, $Ti_2O_3$, TiO. Ces dépôts sont très compacts et adhèrent parfaitement à l'alumine. L'examen de ces couches au microscope électronique à balayage montre qu'elles sont constituées de petites sphères de 2 à 3 μ de diamètre soudées les unes aux autres.

$\theta_i > 1\,000$°C il se forme uniquement du carbure $TiC_x$ bien cristallisé et dont l'adhérence au substrat est très mauvaise. Dans ce cas la présence des oxydes de titane n'a pu être décelée.

Il semblerait que la formation de ces oxydes soit due à des réactions d'échange entre le substrat et l'atmosphère gazeuse complexe présente près du front chaud. Le mélange gazeux initial ne contient pas suffisamment d'agents oxydants pour expliquer ces réactions et par ailleurs on ne décèle pas la présence de ces phases sur des substrats métalliques traités dans les mêmes conditions.

L'apparition des oxydes de titane a pour conséquence de modifier le facteur d'absorption de l'alumine. La température du substrat de ce fait s'accroît et au bout de quelques minutes (5 à 10 mn selon la valeur de $\theta_i$), la surface est portée à plus de 1 000°C. Le carbure de titane précipite alors et se dépose non plus sur $Al_2O_3$ mais sur des oxydes de titane. Il est à noter qu'entre TiC et les oxydes $TiO_x$ l'adhérence est satisfaisante alors qu'elle est nulle entre TiC et $Al_2O_3$. Les oxydes de titane apparaissent donc comme le lien indispensable entre le substrat et le dépôt de carbure pour que celui-ci adhère correctement.

Compte tenu de ce qui précède, l'obtention d'une couche adhérente de TiC sur alumine frittée peut être obtenue par action à 800°C de la phase gazeuse définie précédemment. Au bout de 5 à 10 mn la température devient supérieure à 1 000°C, entraînant de ce fait la précipitation du carbure.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) K. Moers, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 198, 1931, p. 243.
(2) F. H. Pollard et P. Woodward, *Trans. Faraday. Soc.*, 46, 1950, p. 190.
(3) V. S. Kilin, A. I. Evstyukhin et V. S. Dergunova, *Russian J. Phys. Chem.*, 42, n° 3, 1968, p. 410.
(4) M. Reichle et J. J. Nickl, *J. Less. Com. Metals*, 29, 1972, p. 241.
(5) W. Ruppert, *Chemical Vapor Deposition*, 2nd *Int. Conf.*, ed. by J. M. Blocher (*Electrochem. Soc.*, 1970, p. 443).
(6) H. E. Hintermann et H. Gass, *Chemical Vapor Deposition*, 4th *Int. Conf.*, ed. by J. M. Blocher (*Electrochem. Soc.*, 1973, p. 107).
(7) R. Lorel, *Entropie*, 36, 1970, p. 32 et 1971, 37, p. 18.
(8) J. E. Cline et J. Wulff, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 1951, p. 385.
(9) M. Ducarroir, *Rev. Int. htes Temp. et Refract.*, 5, 1968, p. 89.
(10) J. L. Chermant, *Thèse* C. N. R. S. A 0 2944, Université de Caen, 1969.

M. D. :
*Laboratoire de l'Énergie solaire*
*C. N. R. S.*,
B. P. n° 5, *Odeillo*,
66120 *Font-Romeu;*

M. J. et L. G. :
*CERAVER*,
*Usine de Bazet*,
B. P. n° 113,
65001 *Tarbes*.

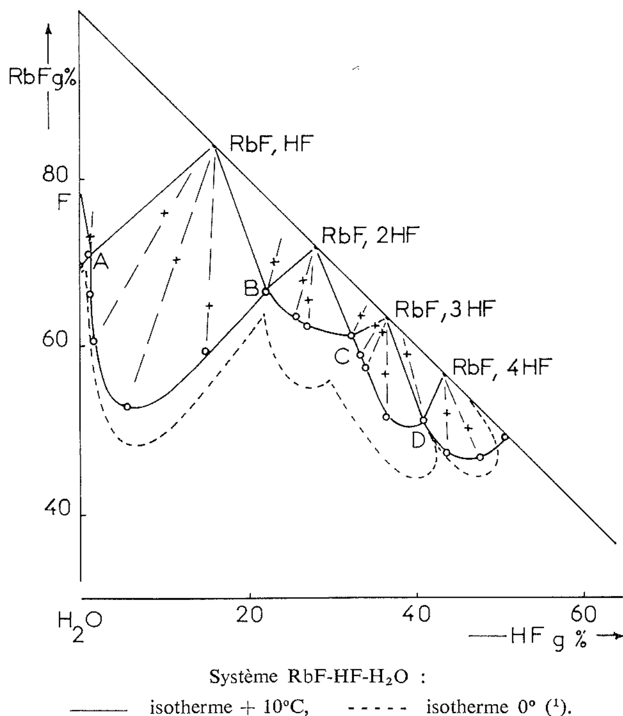
CHIMIE MINÉRALE. — *Isotherme* 10°C *du système ternaire eau-fluorure d'hydrogène-fluorure de rubidium.* Note (*) de M. **Bernard Boinon**, présentée par M. Georges Champetier.

L'isotherme 10°C du système ternaire RbF-HF-$H_2O$ a été tracée.
Cinq espèces chimiques se manifestent :

2 RbF, 3 $H_2O$; RbF, HF; RbF, 2 HF; RbF, 3 HF; RbF, 4 HF.

Cette dernière est nouvelle. Sa stœchiométrie, déterminée dans le système binaire RbF-HF, est vérifiée par la présente étude.

L'isotherme 0°C du ternaire $H_2O$-HF-RbF a été établie par Opalovsky et Fedotova [1] qui mettent en évidence quatre phases solides : RbF, HF; RbF, 2 HF; RbF, 3 HF et 2 RbF, 7 HF. Cette dernière espèce n'apparaît pas dans le binaire HF-RbF [2] et les droites de conjugaison observées convergent mal.




Système RbF-HF-$H_2O$ :
——— isotherme + 10°C, - - - - - isotherme 0° [1].

Nous avons donc établi une isotherme à la température 10°C dans le but de contrôler la stœchiométrie des différentes phases solides du ternaire et de confirmer les résultats obtenus au cours de l'établissement du binaire HF-RbF.

L'étude a été effectuée par mesures de solubilité en appliquant la méthode des restes [3].

L'appareillage utilisé est en « Kel-F » de façon à résister à la corrosion par HF. Il est décrit dans une autre publication, en même temps que le mode opératoire employé pour préparer les mélanges (4).

L'échantillon subit préalablement une trempe prolongée dans l'air liquide afin de réaliser une cristallisation complète. L'équilibre liquide-solide est obtenu en maintenant le mélange au thermostat à +10°C pendant deux jours sous agitation. La solution et le résidu sont ensuite séparés et mis en solution dans des récipients de polyéthylène contenant de l'eau, puis analysés.

L'acide fluorhydrique est dosé par la soude en présence de phénolphtaléine. Nous obtenons ainsi des solutions mixtes de fluorure de rubidium et de fluorure de sodium. Une partie aliquote est placée dans une capsule en argent d'une capacité de 100 $cm^3$ environ puis maintenue à l'étuve à une température inférieure à 100°C de manière à éviter toute ébullition. Après dessiccation, les capsules sont chauffées à 300°C pendant quelques heures. Le refroidissement se fait dans un exsiccateur sous vide. Une pesée donne la masse totale des fluorures. On en déduit donc celle de RbF contenue dans la partie aliquote. Un calcul simple permet de déterminer la composition du prélèvement.

La précision des dosages est de 0,3 % pour HF et 0,5 % pour le fluorure.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure et le tableau.

TABLEAU

*Système ternaire* RbF-HF-$H_2O$
*Isotherme* 10°*C*

| Solution (g %) | | Reste (g %) | | |
|---|---|---|---|---|
| HF | RbF | HF | RbF | Phases solides |
| 0,0 | 69,8 | – | – | 2 RbF, 3 $H_2O$ (6) |
| 1,1 | 70,8 | 1,0 | 73,0 | 2 RbF, 3 $H_2O$ + RbF, HF |
| 1,5 | 60,5 | 10,0 | 76,0 | RbF, HF |
| 5,4 | 52,8 | 11,5 | 70,6 | – |
| 15,5 | 59,5 | 15,7 | 64,6 | – |
| 22,2 | 66,6 | 23,2 | 69,8 | RbF, HF + RbF, 2 HF |
| 25,4 | 63,6 | 26,6 | 68,0 | RbF, 2 HF |
| 26,7 | 62,8 | 27,2 | 65,4 | – |
| 32,4 | 61,2 | 33,6 | 63,7 | RbF, 2 HF + RbF, 3 HF |
| 33,6 | 59,0 | 35,0 | 62,8 | RbF, 3 HF |
| 34,0 | 57,2 | 35,9 | 61,6 | – |
| 36,6 | 51,4 | 36,0 | 56,5 | – |
| 40,8 | 51,1 | 39,0 | 58,8 | RbF, 3 HF + RbF, 4 HF |
| 43,9 | 47,9 | 43,7 | 52,2 | RbF, 4 HF |
| 47,6 | 46,6 | 46,0 | 50,4 | – |
| 51,0 | 49,0 | – | – | – |

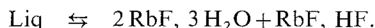
Les compositions sont exprimées en pourcentages pondéraux de HF et RbF. Le repère est un triangle rectangle isocèle; le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure.

Le ternaire s'appuie sur trois systèmes binaires : eau-fluorure d'hydrogène, établi par Cady et Hildebrand (5), eau-fluorure de rubidium tracé par Vouillon (6) et fluorure d'hydrogène-fluorure de rubidium qui fait l'objet d'une autre publication (4).

Cinq phases solides sont obtenues : 2 RbF, 3 $H_2O$; RbF, HF; RbF, 2 HF; RbF, 3 HF; RbF, 4 HF. Le composé 2 RbF, 7 HF, signalé par Opalovsky et Fedotova, n'est pas retrouvé et cette zone de cristallisation correspond, en fait, à celle du tétrafluorhydrate.

L'isotherme présente cinq branches :

– La branche FA, très courte, le long de laquelle se dépose l'hydrate 2 RbF, 3 $H_2O$. Le point invariant A correspond à l'équilibre :



$$\text{Liq} \leftrightarrows 2\,\text{RbF}, 3\,H_2O + \text{RbF, HF}.$$

Sa composition est : 1,1 g % HF; 70,8 % RbF.

– Entre A et B, s'étend le domaine relativement important de cristallisation du monofluorhydrate de fluorure de rubidium. La solution B est en équilibre avec RbF, HF et RbF, 2 HF.

– Le domaine de RbF, 2 HF est limité par la courbe BC. En C, nous sommes en présence de l'équilibre invariant entre le liquide RbF, 2 HF et RbF, 3 HF.

– Le long de CD cristallise le fluorhydrate. En D, il est en équilibre avec la solution saturée et RbF, 4 HF.

– Enfin, DE délimite le domaine de cristallisation de tétrafluorhydrate.

Il est à noter l'importance du domaine de cristallisation du monofluorhydrate aux dépens de celui de l'hydrate quand celui-ci existe. Ceci se retrouve dans les systèmes ternaires MF-HF-$H_2O$ (7) à (12).

(*) Séance du 3 février 1975.

(1) A. A. Opalovsky et T. D. Fedotova, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk., Ser. Khim.*, 2, 1967, p. 50.
(2) B. Boinon, *Thèse* n° 237, Lyon, 1974.
(3) F. A. H. Schreinmakers, *Z. Phys. Chim.*, 11, 1893, p. 76.
(4) B. Boinon, A. Marchand et R. Cohen-Adad (à paraître).
(5) G. H. Cady et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3839.
(6) J. C. Vouillon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2287.
(7) I. V. Tananaev et N. S. Kurnakov, *Inst. Obs. Neorg. Khim.*, 1, 1954, p. 33.
(8) I. V. Tananaev, *J. Gen. Chem., U. S. S. R.*, 11, 1941, p. 267.
(9) J. C. Vouillon, Thèse, Lyon, 1971.
(10) J. S. Morrison et A. W. Jache, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1821.
(11) Jehu et Hudleston, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1451.
(12) J. P. Buettner et A. W. Jache, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 19.

*Laboratoire de Physicochimie minérale II,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Synthèse et étude par spectroscopie Raman d'un isomère de* $Br_2O_4$ ($Br_2O_4$ (B)). *Géométrie de cet isomère et de* $Br_2O_3$. Note (*) de MM. **Jean-Louis Pascal**, **André-Claude Pavia**, Mme **Jacqueline Potier** et M. **Antoine Potier**, présentée par M. Fernand Gallais.

Cet isomère est obtenu au cours de la réoxydation à −45°C en milieu Freon 11 de l'oxyde $Br_2O_3$. La stœchiométrie Br/O = 1/2 est établie par analyse chimique. L'analyse Raman conduit à la géométrie $O_2BrOBrO$. En comparant les spectres de $Br_2O_3$, $Br_2O_4$ (A) et $Br_2O_4$ (B) on est amené à adopter la forme la plus symétrique OBrOBrO pour $Br_2O_3$.

Dans ce travail, on étudie le mécanisme de réoxydation de $Br_2O_3$, on caractérise une forme isomérique de $Br_2O_4$ et on précise la géométrie de $Br_2O_3$. Les méthodes expérimentales ont déjà été décrites [(1), (2)] seuls quelques points particuliers nouveaux sont soulignés.

OXYDATION DE $Br_2O_3$. — Elle est réalisée dans du Fréon 11 par un mélange $O_3/O_2$. L'oxyde préparé selon (2) est refroidi à −45°C, du Fréon 11 est alors introduit dans le réacteur puis l'on fait barboter le courant $O_3/O_2$ afin d'oxyder $Br_2O_3$ qui, insoluble, reste collé aux parois du réacteur.

Les changements de coloration en cours d'oxydation sont l'indice d'une réaction qu'il convient de ne pas écrire hâtivement par suite de la présence possible de brome.

En fait l'analyse Raman permet d'identifier les composés formés et révèle la synthèse d'un *composé nouveau*. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I

TABLEAU I

| Temps (mn) | Couleur | Analyse Raman |
|---|---|---|
| 0........ | jaune d'or | $Br_2O_3$ |
| | orangé | $Br_2O_3$ + composé nouveau |
| 45........ | rouge orangé | composé nouveau + $Br_2$ |
| | *rouge vif* | *non isolé, jamais analysé* |
| | orange pâle | composé nouveau + $Br_2O_4$ (A) |
| ≧ 60........ | blanc | $Br_2O_4$ (A) |

STŒCHIOMÉTRIE DU COMPOSÉ NOUVEAU. — L'analyse chimique est réalisée sur un produit caractérisé par son spectre Raman.

Trois séries de mesures (32 résultats) montrent que le rapport moyen O/Br a 95 % de chance d'être intérieur au domaine 1,96 ± 0,02 ce qui conduit à la stoechiométrie $BrO_2$.

ANALYSE RAMAN. — Il est très difficile d'obtenir sans diffusion parasite un spectre de ce composé, cependant 14 expériences ont permis de retrouver les principales raies associées quelquefois à celles de $Br_2O_4$ (A) et de $Br_2O_3$ comme l'indique le tableau I et trois expériences ont conduit à des spectres dont la trace est reproduite sur la figure 1 et qui sont interprétables sans ambiguïté.

On relève seulement neuf raies entre 200 et 950 $cm^{-1}$ attribuables à ce composé. De plus la trace est comparable à celle observée pour $Br_2O_3$, elle présente notamment deux raies intenses entre 400 et 600 $cm^{-1}$ caractéristiques d'un pont Br—O—Br. Il n'y a pas de liaison Br—Br comme l'indique l'absence de raie intense vers 200 $cm^{-1}$.

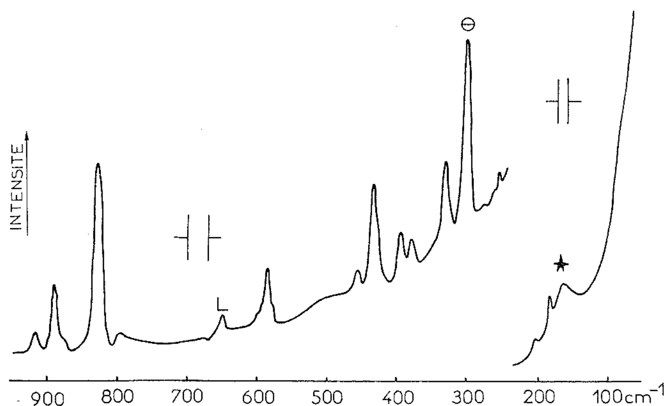



Fig. 1. — ★, fluorescence et parasite laser; θ, brome; L, laser.

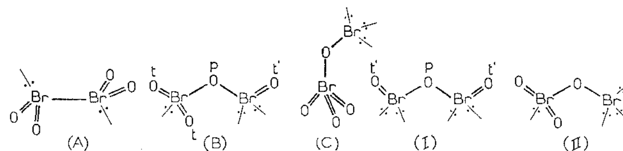



Fig. 2

Ces trois remarques permettent d'éliminer d'emblée les formes :

1° monomère,

2° dimère à liaison centrale Br—Br (A),

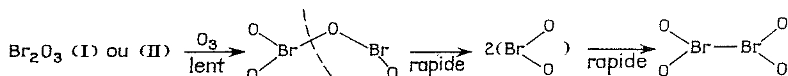
3° à double pont Br—O—Br de haute symétrie isostère du dioxyde de sélénium ([3]),

4° ioniques.

Restent les deux formes possibles (B) et (C) (*fig.* 2).

La forme (C) perbromate de brome, est isologue du perchlorate de chlore décrite par Christe et coll. ([4]).

Le chemin réactionnel conduisant de $Br_2O_3$ à $Br_2O_4$ (A) (tableau I) est difficile à envisager en tenant compte de (C). Il est facile à comprendre par contre en prenant (B) comme forme intermédiaire.




La structure (C) n'a donc pas été retenue. L'analyse *vibrationnelle est donc basée sur* (B) *de symétrie maximale* $C_s$.

*Domaine des vibrations de valence.* — On note d'emblée que les deux raies à 890 et 917 $cm^{-1}$ sont semblables aux deux doublets observés à 878-882 $cm^{-1}$ et 910-912 $cm^{-1}$ pour les vibrations $\nu_s$ et $\nu_{as}$ du groupement $BrO_2$ dans $Br_2O_4$ (A). Ceci confirme la présence *d'un seul groupe* $BrO_2$ dans (B).

La raie très intense à 828 $cm^{-1}$ est donc attribuée à la vibration de *valence symétrique et unique* de $Br\text{-}O_{t'}$, cette raie est au moins aussi intense que celle observée antérieurement à 847 $cm^{-1}$ dans $Br_2O_3$ [2], cette analogie est en faveur de la forme (I).

La présence du pont Br — O — Br est indiquée par l'existence des raies à 589 et 435 $cm^{-1}$ attribuables respectivement à $\nu_{as_p}$ et $\nu_{s_p}$.

*Vibrations de déformation.* — Pour $Br_2O_4$ (B) et $Br_2O_3$ (I) seule existe une raie intense à 330 $cm^{-1}$, unique pour le premier et avec un épaulement à 337 $cm^{-1}$ pour le second. Logiquement elle rend compte du même mouvement, elle est attribuée à $\delta\,(O_pBrO_{t'})$ qui est la seule déformation commune aux deux oxydes. Ceci renforce l'hypothèse précédente d'une forme très symétrique OBrOBrO pour $Br_2O_3$. La présence de l'épaulement à 337 $cm^{-1}$ dans $Br_2O_3$ est logique puisque dans cette molécule existent deux déformations de cette nature.

$Br_2O_4$ (A) $Br_2O_4$ (B) et $Br_2O_3$ possèdent tous trois un doublet entre 369 et 394 $cm^{-1}$ respectivement 369-377, 378-394, 380-388 $cm^{-1}$ et apparemment identique dans les trois cas.

Pour (A) il a été attribué [1], avec certitude à $\delta\,(BrO_{2_t})$. $BrO_2$ existerait donc dans les trois oxydes. Ceci est vrai pour $Br_2O_4$ (A) et (B) mais douteux pour $Br_2O_3$ comme l'a montré l'analyse des vibrations de valence; on doit donc en conclure que ce doublet ne traduit pas le même mouvement dans les trois oxydes. Effectivement, les éclatements sont différents. $Br_2O_3$ (I) : 8 $cm^{-1}$; $Br_2O_4$ (A) : 8 $cm^{-1}$; $Br_2O_4$ (B) : 16 $cm^{-1}$.

Si les deux premiers sont compatibles avec des mouvements en phase et hors de phase ($\rho \perp BrO_{t'}$, pour le premier et $\delta\,BrO_2$ pour le second), il n'en est pas de même pour le troisième, les groupes terminaux étant différents. Les raies à 380 et 394 $cm^{-1}$ sont alors respectivement dues à $\delta\,BrO_{2_t}$ et à la vibration de torsion de $BrO_{2_t}$, $\rho_t$.

Restent à attribuer quatre vibrations de déformations de $Br_2O_4$ (B).

TABLEAU II

| Fréquences ($cm^{-1}$) | Attributions | Fréquences ($cm^{-1}$) | Attributions |
|---|---|---|---|
| 163 } 186 } 203 } | $\delta\,Br_2O_p$ (?) + laser | 435 | $\nu_sBr_2O_p$ |
| | | 457 | $\rho_wBrO_{2_t}$ |
| | | 589 | $\nu_{as}Br_2O_p$ |
| 330 | $\delta\,O_pBrO_{t'}$ | 828 | $\nu BrO_{t'}$ |
| 380 | $\delta\,BrO_{2_t}$ | 890 | $\nu_s\,BrO_{2_t}$ |
| 394 | $\rho_t\,BrO_{2_t}$ | 917 | $\nu_{as}\,BrO_{2_t}$ |

Le balancement de $BrO_{2_t}$, $\rho_\omega$ a été placé à 447 $cm^{-1}$, pour 485 $cm^{-1}$ dans $Br_2O_4$ (A). Les vibrations de déformation hors du plan ($\rho_r$) des groupes terminaux et la vibration de déformation angulaire du pont sont attendues à des fréquences inférieures à 200 $cm^{-1}$. Le tableau II rassemble les différentes attributions.

CONCLUSION. — En oxydant $Br_2O_3$ on a pu mettre en évidence un isomère de $Br_2O_4$ à pont Br—O—Br. La comparaison des spectres de $Br_2O_3$ et de $Br_2O_4$ (B), notamment l'interprétation des vibrations de déformation conduit à proposer pour l'hemitrioxyde de brome la forme la plus symétrique OBrOBrO. Il restera pour ce dernier à rendre compte de l'écart normal $\Delta\nu = 40\ cm^{-1}$ entre $\nu_s$ et $\nu_{as}$ des groupes $Br-O_{t'}$,

L'oxydation de $Br_2O_3$ (I) conduit à la forme (B) jamais à la forme $Br_2O_4$ (C). Avant de passer définitivement à la forme $Br_2O_4$ (A), il doit exister un intermédiaire à courte durée de vie qui ne serait autre que $BrO_2$ monomère comme le montre le schéma réactionnel. L'observation du composé rouge vif (tableau I) serait en faveur d'une telle hypothèse.

(*) Séance du 3 février 1975.
(1) J. L. PASCAL et J. POTIER, *Chem. Com.*, 1973, p. 446.
(2) J. L. PASCAL, A. C. PAVIA, A. et J. POTIER, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 43.
(3) G. A. OZIN et A. VANDER VOET. *J. Mol. Struc.*, 10, 1971, p. 103.
(4) K. O. CHRISTE, C. J. SCHACK et E. C. CURTIS, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 1589.

J.-L. P., J. P. et A. P. :
*Laboratoire des Acides minéraux,*
*associé au C. N. R. S. n° 79,*
*Université des Sciences et Techniques*
*du Languedoc,*
34060 *Montpellier Cedex*;

A.-C. P. :
*Laboratoire de Chimie minérale,*
*Faculté des Sciences,*
*Oran, Algérie.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Étude des phénomènes de redistribution des groupements monofonctionnels* $—SCH_3$ et $—N(CH_3)_2$ *sur des atomes de bore tricoordonnés.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Costes**, **Gérard Cros** et **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude, par résonance magnétique des noyaux $^1H$, de différents mélanges de triméthylthiobore — $B(SCH_3)_3$ — et de tris (diméthylamino) bore — $B[N(CH_3)_2]_3$ — permet de mettre en évidence l'existence de redistribution des groupements $—SCH_3$ et $—N(CH_3)_2$ et d'évaluer la stabilité des espèces mixtes $(CH_3)S_iB[N(CH_3)_2]_{3-i}$ ($i$ = 1 ou 2).

Les propriétés des composés $(R_2N)_iB(SR')_{3-i}$ sont encore mal connues et le premier but de ce travail est précisemment d'élargir les données disponibles dans ce domaine en recherchant les possibilités d'accéder aux espèces mixtes ($i$ = 1 et 2) à partir des espèces symétriques ($i$ = 0 et 3). Ces recherches entrent par ailleurs dans le cadre plus vaste d'une étude des réactions de redistribution dans la chimie du bore, étude qui nous a déjà amenés à envisager les systèmes $B(NMe_2)_3/B(OMe)_3$ (1) et $BR_3/B_2O_3$ (2).

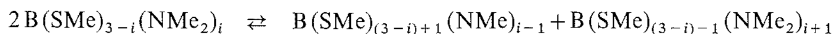
Une étude préliminaire permet d'établir l'existence même du phénomène. En effet, les spectres de résonance magnétique du noyau $^1H$ des mélanges des deux constituants symétriques $B(NMe_2)_3$ et $B(SMe)_3$ ne présentent initialement que deux signaux attribuables respectivement aux noyaux $B(SC\underline{H}_3)$ ($\delta = 2{,}22.10^{-6}$) et $B[N(C\underline{H}_3)_2]_3$ ($\delta = 2{,}50.10^{-6}$). Ces mélanges chauffés à 120°C évoluent rapidement comme l'atteste l'apparition de pics de résonance supplémentaires à 1,90; 2,15; 2,71 et $2{,}90.10^{-6}$. Par comparaison avec les spectres des composés mixtes $(Me_2N)_iB(SMe)_{3-i}$ ($i$ = 1, 2) on peut proposer les attributions suivantes :

pour $(Me_2N)_2BSMe$, $\delta(NC\underline{H}_3) = 2{,}71.10^{-6}$ et $\delta(SC\underline{H}_3) = 1{,}90.10^{-6}$;

pour $Me_2NB(SMe)_2$, $\delta(NC\underline{H}_3) = 2{,}90.10^{-6}$ et $\delta(SC\underline{H}_3) = 2{,}15.10^{-6}$.

Cette première étude montre également qu'un état d'équilibre est atteint après un chauffage de 96 h à 120°C.

Pour aborder l'aspect quantitatif de cette étude, nous pouvons évaluer les constantes $K_i$ caractérisant les équilibres de redistribution :



$$2\,B(SMe)_{3-i}(NMe_2)_i \rightleftarrows B(SMe)_{(3-i)+1}(NMe)_{i-1}+B(SMe)_{(3-i)-1}(NMe_2)_{i+1}$$

et

$$K_i=\frac{[B(SMe)_{(3-i)+1}(NMe_2)_{i-1}][B(SMe)_{(3-i)-1}(NMe_2)_{i+1}]}{[B(SMe)_{3-i}N(Me_2)_i]^2},$$

avec ($i$ = 1 ou 2).

La détermination des constantes $K_i$ repose sur l'évaluation des concentrations des différentes espèces présentes à l'équilibre à partir de l'intégration des pics de résonance qui leur correspondent. Les équilibres étant par ailleurs thermodynamiquement contrôlés, la composition du mélange à l'équilibre pour une température donnée ne dépend que de la composition initiale de ce mélange définie par exemple par le rapport $R = [SMe]/[B]_{total}$.

Nous avons envisagé sept mélanges et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau où figurent les valeurs de R, et les concentrations ($C_R$) des quatre espèces observées à l'équilibre et exprimées en pourcentages. Nous avons également indiqué les concentrations ($C_S$) correspondant à une redistribution statistique des groupements $-$SMe et

TABLEAU

| R | | $B(NMe_2)_3$ | $(Me_2N)_2BSMe$ | $Me_2NB(SMe)_2$ | $B(SMe)_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,85 | $C_R$ | 44,6 | 44,6 | 10,8 | – |
| | $C_S$ | 36,8 | 43,6 | 17,3 | 2,3 |
| 1,10 | $C_R$ | 21,1 | 47,9 | 31,0 | – |
| | $C_S$ | 22,9 | 43,7 | 27,6 | 5,8 |
| 1,39 | $C_R$ | 11,3 | 46,5 | 42,2 | – |
| | $C_S$ | 15,4 | 39,9 | 34,7 | 10,0 |
| 1,60 | $C_R$ | 6,5 | 41,5 | 48,1 | 3,9 |
| | $C_S$ | 10,0 | 34,8 | 39,9 | 15,3 |
| 1,98 | $C_R$ | – | 18,9 | 58,9 | 22,2 |
| | $C_S$ | 3,8 | 22,7 | 44,5 | 29,0 |
| 2,10 | $C_R$ | – | 14,3 | 51,2 | 34,5 |
| | $C_S$ | 2,7 | 18,9 | 44,2 | 34,2 |
| 2,46 | $C_R$ | – | – | 51,6 | 48,4 |
| | $C_S$ | 0,6 | 7,9 | 36,3 | 55,2 |

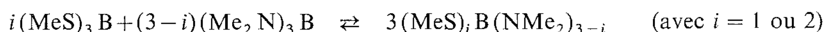
$-NMe_2$ sur les atomes de bore et calculées par la méthode de Calingaert et Beatty [3]. Les valeurs de $C_R$ permettent d'attribuer aux deux constantes d'équilibre ($i = 1$ et $i = 2$) les valeurs moyennes pondérées :

$$(\overline{K}_1)_R = (2,2 \pm 0,4).10^{-1} \qquad \text{et} \qquad (\overline{K}_2)_R = (1,0 \pm 0,5).10^{-1}$$

qui sont relativement peu différentes des valeurs correspondant à une redistribution statistique

$$(K_1)_S = (K_2)_S = 3,3.10^{-1}.$$

On peut également s'intéresser aux deux réactions de formation des espèces mixtes à partir des espèces symétriques :



$$i(MeS)_3B + (3-i)(Me_2N)_3B \rightleftarrows 3(MeS)_iB(NMe_2)_{3-i} \qquad (\text{avec } i = 1 \text{ ou } 2)$$

qui sont caractérisées par les constantes $K_{fi}$,

$$(K_{fi})_R = \frac{[(MeS)_iB(NMe_2)_{3-i}]^3}{[(MeS)_3B]^i[(Me_2N)_3B]^{3-i}}.$$

Ces dernières sont évaluées à partir des constantes $K_i$ :

$$(K_{f1})_R = [(\overline{K}_1)_R^2(\overline{K}_2)_R]^{-1} = (2 \pm 1).10^2;$$

$$(K_{f2})_R = [(\overline{K}_1)_R(\overline{K}_2)_R^2]^{-1} = (5 \pm 3).10^2.$$

Pour une redistribution statistique, on a

$$(K_{f1})_S = (K_{f2})_S = 27.$$

Ces réactions de formation s'accompagnent de variations d'enthalpie égales à

$$(\Delta H_i)_R = \frac{RT}{3} \log \frac{(K_f)_S}{(K_{fi})_R}$$

en supposant, comme on le fait généralement [(4), (5)], que les variations d'entropie sont identiques dans le modèle statistique et dans le système réel. On obtient ainsi :

$$(\Delta H_1)_R = -0{,}5 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad \text{et} \quad (\Delta H_2)_R = -0{,}7 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

L'extrême proximité de ces deux valeurs crédite les deux espèces mixtes, $(Me_2N)_2BSMe$ et $Me_2NB(SMe)_2$, de stabilités pratiquement identiques. Cette situation est très comparable à celle observée pour le système $B(NMe_2)_3/B(OMe)_3$ :

$$(\Delta H_1)_R = +0{,}5 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad \text{et} \quad (\Delta H_2)_R = +0{,}6 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad (1).$$

La différence la plus apparente entre ces deux systèmes réside dans le fait que les écarts par rapport au modèle statistique s'exercent dans des directions opposées, ce qui implique une stabilité légèrement supérieure des espèces $B(SMe)_{3-i}(NMe_2)_i$ ($i$ = 1 ou 2). Ces différences restent cependant très faibles par rapport à celles — $(\Delta H_i)_R \simeq 10$ kcal.mole$^{-1}$ (6) — qui caractérisent les redistributions d'atomes de chlore et de groupements aminés sur des atomes de bore.

Sur un plan plus pratique, la faiblesse des écarts par rapport à une distribution au hasard limite les rendements que l'on pourrait attendre dans l'obtention des espèces mixtes par redistribution.

On doit noter par ailleurs que, si la rapidité même d'établissement de l'équilibre constitue un empêchement à la séparation des espèces $B(OMe)_{3-i}(NMe_2)_i$ ($i$ = 1 et 2), les conditions cinétiques sont plus favorables dans le cas des composés $B(SMe)_{3-i}(NMe_2)_i$.

(*) Séance du 3 février 1975.

(1) J.-P. Laurent, G. Cros, G. Copin et J. Praud, *J. Chim. Phys.*, 1972, p. 695.
(2) G. Cros, J.-P. Costes et J.-P. Laurent, *Org. magn. Res.* (sous presse).
(3) G. Calingaert et M. A. Beatty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2748.
(4) H. K. Hofmeister et J. R. Van Wazer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1209.
(5) J. R. Van Wazer et K. Moedritzer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 737.
(6) H. A. Skinner et N. B. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2324.

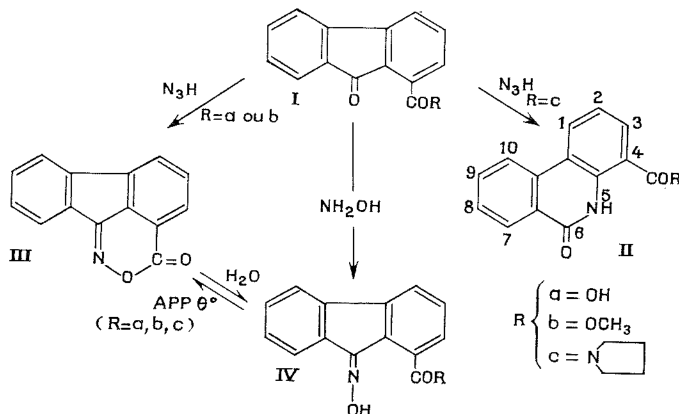
*Laboratoire de Chimie de Coordination*
*du C. N. R. S.*,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le comportement de l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 et de certains de ses dérivés dans les réactions de Schmidt et de Beckmann.* Note (*)

de MM. **Albert Resplandy** et **Jean-Paul Brouard**, présentée par M. Roger Heim.

Dans la réaction de Schmidt tout se passe comme si l'intermédiaire chargé à l'azote en 9 réagissait préférentiellement avec le substituant en 1, mais cette déviation peut être évitée. Au contraire, dans la réaction de Beckmann, on doit admettre que c'est le substituant en 1 qui réagit initialement et on aboutit systématiquement à la formation d'un cycle orthoxazine.

Alors qu'un agrandissement de cycle obtenu par une réaction de Schmidt ou de Beckmann pouvait être envisagé pour passer de l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 (I) à l'une des phénanthridones correspondantes [(II) ou son homologue avec le substituant en 7], Resplandy et Le Roux ont vérifié que seul le protocole de Schmidt demeure applicable, mais sous réserve d'avoir bloqué le carboxyle sous forme d'amide pyrrolidinique.




En effet :

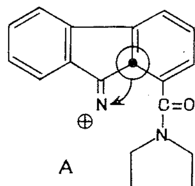
– L'action de l'acide azothydrique, selon Schmidt, sur l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 (I) conduit à la molécule avec un cycle orthoxazine (III) qui s'avère être l'anhydride de l'oxime (IV *a*) [(1), (3)].

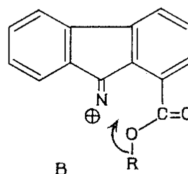
– En bloquant préalablement le carboxyle de (I *a*) sous forme d'amide pyrrolidinique (I *c*), par action de l'acide azothydrique on obtient l'acide 5 *H*-phénanthridone-6 carboxylique-4, dont la structure a été précisée par l'identification à la phénanthridone du produit obtenu après décarboxylation, et par la confrontation de ses caractéristiques avec celles du seul autre isomère possible, l'acide 5 *H*-phénanthridone-6 carboxylique-7 préparé par une synthèse univoque (4).

– Les tentatives de transposition selon Beckmann, effectuées notamment dans l'acide polyphosphorique, sur l'oxime (IV *a*), sur son ester méthylique (IV *b*) ou sur son amide pyrrolidinique (IV *c*), ont conduit systématiquement à l'anhydride précité (III).

Il restait à compléter l'interprétation de l'ensemble de ces résultats expérimentaux.

1. RÉACTION DE SCHMIDT. — Dans la réaction de Schmidt, on admet qu'il se forme un intermédiaire avec un azote chargé. Ce n'est qu'à ce niveau que l'on peut situer l'alternative **A** phénanthridone / **B** anhydride d'oxime ([1]).



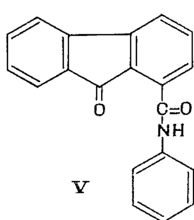

Il apparaît alors que l'azote chargé réagirait préférentiellement avec l'atome situé en α du carbonyle chaque fois qu'une liaison serait susceptible d'être établie. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé l'anilide de l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 (V) et nous l'avons traité selon Schmidt.

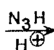
Nous avons obtenu une substance incolore F 218°C (éthanol), $m/e$ 296, de constitution $C_{20}H_{12}N_2O$ (peak-matching). Infrarouge : $\nu_{max}^{KBr}$ 1 670 $cm^{-1}$ (amide), 1 620 et 1 580 $cm^{-1}$ (aromatiques), 1 300 $cm^{-1}$ $\left(C_6H_5N\langle\right)$, 775 $cm^{-1}$ (aromatique monosubstitué).

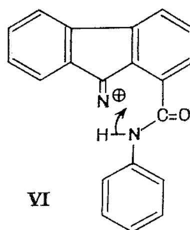
La formule de « condensation » de Frèrejacque ([5]) :

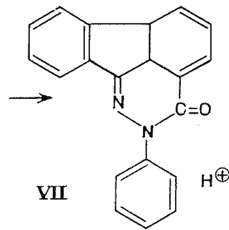
$$\gamma = c + 1 - \frac{h-n}{2}$$

dans laquelle $c$, $h$ et $n$ correspondent respectivement aux nombres d'atomes de C, H et N de la molécule, donne pour l'ensemble des cycles et doubles liaisons $\gamma = 16$. Étant donné que dans le produit de départ (V) et dans l'intermédiaire chargé (VI) préexistent quatre cycles et onze doubles liaisons, il reste à placer un élément de « condensation » (cycle ou double liaison). Or, par rapport à (V), il y a eu : d'une part, perte d'un hydrogène qui ne peut provenir que de l'azote extracyclique, ce qui libère une liaison sur cet atome, d'autre part, substitution en 6 de l'oxygène doublement lié par un azote, ce qui apporte une autre liaison disponible. Il s'ensuit qu'il n'y a d'autre possibilité que l'existence d'un quatrième cycle bouclé sur les deux azotes, c'est-à-dire la constitution (VII).

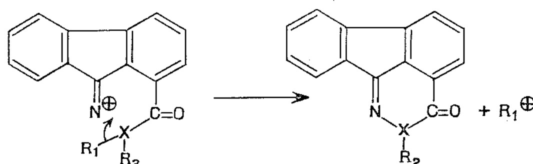


Fondamentalement, le dernier stade de cette déviation de la réaction de Schmidt pourrait donc s'écrire :

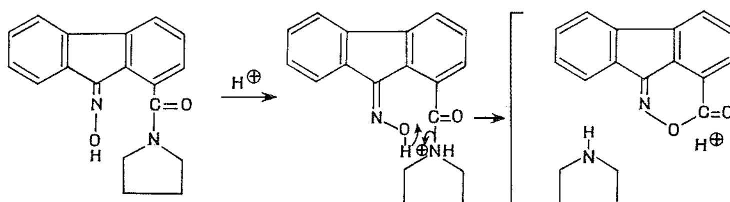



$R_2$ n'existant que si X est un atome trivalent.

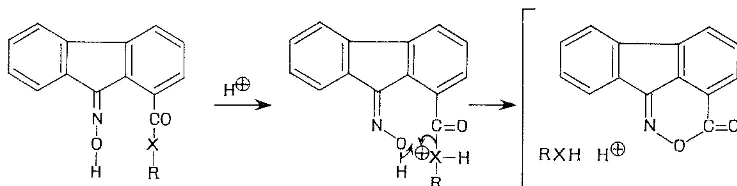
2. Réaction de Beckmann. — Pour passer de la fluorénonoxime non substituée à la phénanthridone par une réaction de Beckmann, l'expérience montre qu'il n'est d'autre possibilité que d'opérer dans de l'acide polyphosphorique et au-delà de 170/180°C ([6]). On peut penser qu'il y a, classiquement, protonation de l'oxime, puis déshydratation avec formation du même intermédiaire chargé à l'azote que dans la réaction de Schmidt. Nous avions donc initialement envisagé le même schéma réactionnel que précédemment (**B**) pour expliquer la formation d'anhydride d'oxime (III) à partir de (I) ou de son ester méthylique.

Cependant ce schéma est en contradiction avec le fait que le dérivé pyrrolidinique (IV *c*) se transforme, lui-aussi, intégralement en anhydride d'oxime (III) lorsqu'on le traite dans les mêmes conditions que la fluorénonoxime.

Étant donné que le réarrangement fluorénonoxime/phénanthridone ne se produit qu'au-delà de 170/180°C, on doit admettre qu'il n'y a pas de protonation de l'oxime en deçà de ce niveau thermique, mais que celui-ci peut être néanmoins suffisant pour qu'un autre point de la molécule soit attaqué. En fait, tout se passe comme si l'atome en α du carbonyle était protoné. C'est ainsi qu'avec le dérivé pyrrolidinique nous aurions :




et, dans le cas général :




Ce schéma que nous proposons, qui se développe en sens inverse de celui que l'on doit admettre pour la réaction de Schmidt, rend bien compte de l'impossibilité d'obtenir une phénanthridone à partir de l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 par une réaction de Beckmann, quel que soit le substituant associé au carbonyle en 1.

3. REMARQUES. — La formation systématique d'un cycle orthoxazine, lorsque l'oxime de l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 ou de ses dérivés sont soumis aux conditions de la réaction de Beckmann, implique que l'hydroxyle est en position « syn » par rapport au noyau substitué. Il y a d'ailleurs identité absolue entre les échantillons d'oxime obtenus directement par action de l'hydroxylamine (I → IV) et ceux obtenus par hydrolyse de l'orthoxazine (III → IV) dont l'origine implique également la forme « syn ».

Or, en règle générale, l'hydroxyle de l'oxime est en position « anti » par rapport au radical le plus « encombrant » qui est celui qui migre dans les réarrangements avec agrandissement de cycle. L'oxime de (I) fait donc apparemment exception à la première proposition de la règle générale. En revanche, lorsque la réaction de Schmidt évolue normalement (A), on obtient l'acide 5 *H*-phénanthridone-6 carboxylique-4, c'est donc bien le radical substitué qui migre conformément à la règle générale, mais rien ne permet de préciser les conditions stéréochimiques selon lesquelles s'effectuent les premiers stades de la réaction avec l'acide azothydrique.

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) A. RESPLANDY, P. LE ROUX et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 293.
(2) A. RESPLANDY et P. LE ROUX, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1181.
(3) A. RESPLANDY et P. LE ROUX, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1968, p. 4975.
(4) A. RESPLANDY, A. MICHAILIDIS et J. P. BROUARD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 781.
(5) M. FRÈREJACQUE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 5e série, 1939, p. 1008.
(6) E. C. HORNING, W. L. STROMBERG et H. A. LLOYD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 51.

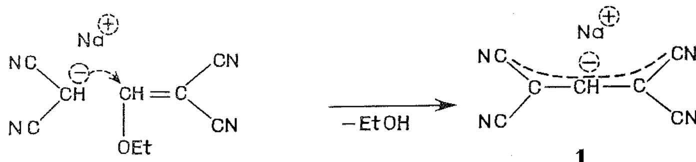
*Laboratoire*
*de Chimie appliquée aux Corps organisés,*
*Muséum national d'Histoire naturelle,*
63, *rue Buffon,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés à transfert de charge dans la série des ions dithiolylium : synthèse et spectres d'absorption de tétracyanopropénures de dithiole-*1.2 *ylium.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Catel** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse de tétracyanopropénures de dithiole-1.2 ylium diversement substitués est décrite. Les spectres électroniques de ces composés présentent une bande située dans la région 460-530 nm due à un transfert de charge. La position et l'intensité de cette bande dépendent de la polarité du solvant.

La synthèse et l'étude des spectres électroniques de composés à transfert de charge entre un cation hétéro-aromatique et un anion organique ont déjà fait l'objet de divers travaux, en particulier dans la série des cations pyrylium et thiopyrylium [(1), (2)]. Les dérivés du dithiole-1.2, en raison de leur caractère donneur d'électrons, forment aisément des cations dithiole-1.2 ylium, habituellement associés à des anions inorganiques (3); aussi, il nous a semblé intéressant de préparer de tels cations dithiole-1.2 ylium associés à un anion organique, tel que l'anion tétracyanopropényle et d'étudier les spectres électroniques de ces sels.

Le tétracyanopropénure de sodium **1** a été obtenu très aisément avec un rendement quantitatif par condensation du nitrile malonique sur l'éthoxyméthylène malononitrile en présence d'éthylate de sodium.




Le composé **1** ainsi obtenu présente bien un spectre ultraviolet identique au tétracyanopropénure de sodium préparé par une autre méthode (1). De plus, par double décomposition entre **1** et le perchlorate de triphényl-2.4.6 pyrylium, on obtient effectivement le tétracyanopropénure de triphényl-2.4.6 pyrylium déjà décrit (1).

Par une réaction de double décomposition entre un perchlorate de dithiole-1.2 ylium et le tétracyanopropénure de sodium dans le méthanol ou le dioxanne, nous avons obtenu les tétracyanopropénures de dithiole-1.2 ylium qui sont rassemblés dans le tableau I.

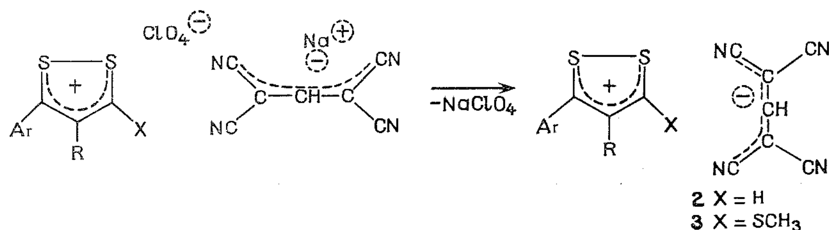


TABLEAU I

*Tetracyanopropénures de dithiole-1.2 ylium **2** et de méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium **3***

| | Nature des substituants | | | Rendement | F |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ar | R | X | (%) | (°C) |
| **2** *a* | phényle | Hydrogène | Hydrogène | 80 | 165 |
| **2** *b* | *p*-méthoxyphényle | Hydrogène | Hydrogène | 90 | 154 |
| **2** *c* | phényle | Méthyle | Hydrogène | 85 | 142 |
| **2** *d* | phényle | Hydrogène | Phényle | 90 | 157 |
| **2** *e* | hydrogène | Phényle | Hydrogène | 90 | 141 |
| **3** *a* | phényle | Hydrogène | Méthylthio | 75 | 162 |
| **3** *b* | *p*-méthoxyphényle | Hydrogène | Méthylthio | 70 | 163 |
| **3** *c* | hydrogène | Phényle | Méthylthio | 60 | 153 |

Tous ces composés ont été préparés dans le méthanol, sauf les composés **2** *b* et **2** *e* qui ont été obtenus dans le dioxanne.

SPECTRES ÉLECTRONIQUES. — Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet visible des composés **2** comportent, en plus des bandes dues au cation dithiole-1.2 ylium et à l'anion tétracyanopropényle, une bande située dans la région 460-530 nm. Cette dernière bande est probablement due à un transfert de charge puisque l'apparition de telles bandes est caractéristique de la formation de complexe avec transfert de charge [(1), (2), (4)].

Ainsi le spectre d'absorption du tétracyanopropénure de méthyl-4 phényl-3 dithiole-1.2 ylium **2** *c* déterminé dans le chloroforme présente trois bandes à 240 nm ($\varepsilon$ = 7 800), 354 nm ($\varepsilon$ = 30 540) et 498 nm ($\varepsilon_{app}$ = 300) alors que le spectre du perchlorate de méthyl-4 phényl-5 dithiole-1.2 ylium ne comporte que deux bandes à 240 nm ($\varepsilon$ = 9 400) et 355 nm ($\varepsilon$ = 16 360) et le tétracyanopropénure de sodium, une seule bande à 345 nm ($\varepsilon$ = 32 785); donc la bande située à 498 nm pour **2** *c* correspond probablement à un transfert de charge entre l'anion tétracyanopropényle et le cation dithiolylium. Une telle bande est observée dans tous les composés **2**; la position de celle-ci est indiquée dans le tableau II.

TABLEAU II

*Position et intensité de la bande due à un transfert de charge des tétracyanopropénures de dithiole-1.2 ylium **2***

| Nature des composés | $\lambda_{max}$ (nm) | $\varepsilon_{app}$ |
|---|---|---|
| **2** *a* | 474 (THF) | 230 |
| **2** *b* | 510 (dioxanne) | 755 |
| **2** *c* | 505 (dioxanne) | 453 |
| **2** *d* | 524 (THF) | 140 |
| **2** *e* | 452 (THF) | 220 |

La bande due à un transfert de charges des composés **2** est sensible à la polarité du solvant, un accroissement de celle-ci provoque un déplacement hypsochrome et un effet hypochrome. De tels effets de solvant sur la bande due à un transfert de charge dans des composés formant des paires d'ions sont bien connus (4). Ainsi diverses relations ont été établies [(5), (6), (7)] entre la polarité du solvant et la position ou l'intensité de cette bande.

TABLEAU III

*Effet du solvant sur la position et l'intensité de la bande à transfert de charge de* **2** *c*

| Solvant | D | Z (kcal/mole) | $\lambda_{max}$ (nm) | $\varepsilon_{app}$ | $E_T$ (kcal/mole) |
|---|---|---|---|---|---|
| Dioxanne-1.4 | 2,21 | 58,3 | 505 | 453 | 56,7 |
| Chloroforme | 4,70 | 63,2 | 498 | 300 | 57,5 |
| Acide acétique | 6,15 | 79,2 | 433 | 261 | 66,13 |
| Tétrahydrofuranne | 7,58 | | 463 | 230 | 61,84 |
| Dichlorométhane | 8,90 | 64,2 | 472 | 190 | 60,67 |

Nous avons effectivement constaté que, dans le cas du tétracyanopropénure de méthyl-4 phényl-3 dithiole-1.2 ylium **2** *c*, il existe de telles relations. En particulier, on observe pour **2** *c* (*cf.* tableau III) une relation approximativement linéaire (coefficient de corrélation = 0,97) entre l'énergie de transition (en kcal/mole) et l'indice Z de Kosower [(5), (6)], la pente de cette droite est de 2, elle est supérieure à celle observée pour des iodures de N-méthyl acridinium en raison des dimensions et de la plus grande délocalisation de charge de l'anion; un même phénomène a été constaté avec les tétracyanopropénures de pyrylium et de thiopyrylium (1).

De plus il existe également pour **2** *c* (*cf.* tableau III) une relation linéaire (coefficient de corrélation = 0,97) entre le coefficient d'extinction moléculaire apparent et la constante diélectrique du solvant. En effet les composés **2** existent en solution sous forme d'un équilibre entre une paire d'ions et des ions plus ou moins indépendants, le déplacement de cet équilibre dépend de la constante diélectrique du solvant. On constate effectivement que l'accroissement de la polarité du solvant diminue l'intensité de la bande due à un transfert de charge, en particulier, il est impossible de mettre en évidence celle-ci dans un solvant de plus forte constante diélectrique que les solvants indiqués dans le tableau III tel que le méthyl-2 propanol-2 (D = 12,47).

Nous remarquerons également que le coefficient d'extinction moléculaire apparent de **2** *c* déterminé dans un solvant faiblement polaire comme le chloroforme dépend très peu de la concentration (il varie de 10 % pour des concentrations de 0,26 à $1,05.10^{-3}$ mole/l). En conséquence les sels **2** existent très probablement dans des solvants peu polaires sous forme de paires d'ions et sont très peu dissociés.

(*) Séance du 13 janvier 1975.

(1) H. YASUBA, T. IMAI, K. OKAMOTO, SH. KUSABAYASHI et H. MIKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1970, p. 3101.
(2) T. TAMAMURA, M. YOKOYAMA, SH. KUSABAYASHI et H. MIKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1974, p. 442.
(3) G. CAILLAUD et Y. MOLLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 147, et références citées.
(4) *Organic Charge Transfer Complexes* edited by R. FOSTER, Academic Press, 1969.
(5) E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3253.
(6) *An Introduction to Physical Organic Chemistry* edited by E. M. KOSOWER, J. Wiley, 1968.
(7) T. G. BEAUMONT et K. M. C. DAVIS, *J. Chem. Soc.*, B, 1968, p. 1010.

*Laboratoire des Composés thio-organiques,*
*Équipe associée au C. N. R. S. n°* 391,
*Université de Caen,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation d'aminoalcools*-1.6 *et pyrolyse de l'ester acétique du diméthylamino*-6 *hexanol*-1. Note (*) de MM. **Charles Glacet**, **Didier Barbry** et **Bruno Hasiak**, présentée par M. Henri Normant.

La pyrolyse de l'ester acétique du diméthylamino-6 hexanol-1 donne surtout le diméthylamino-1 hexène-5. La déshydratation sur alumine des monoalkylamino-6 hexanol-1 conduit principalement aux N-alkylhexadroazépines; la même réaction effectuée à partir des dialkylamino-6 hexanol-1 fournit également des dérivés hétérocycliques oxygénés.

Les amines cycliques à grands cycles restent difficilement accessibles. La réduction des thiolactames par électrolyse ([1]) et celle des lactames par l'hydrure de lithium et d'aluminium ([2]) sont des méthodes coûteuses; la cyclisation des amines bromées ([3]) ne fournit des rendements intéressants en amines cycliques qu'en milieu très dilué. La phase vapeur permet de réaliser facilement un milieu très dispersé; il semblait donc possible d'accéder aux cycloazacarbanes à grands cycles par pyrolyse d'esters d'aminoalcools ou par déshydratation sur alumine des aminoalcools, ces méthodes permettant aisément d'obtenir des pipéridines.

Von Braun a observé ([4]) la cyclisation thermique des esters benzoïques d'aminoalcool-1.4 et -1.5 en benzoates de pyrrolidiniums et de pipéridiniums quaternaires; il a transformé le benzoate de N-diméthylpyrrolidinium en N-méthylpyrrolidine. L'un de nous [([5]), ([6])] a préparé des N-alkylpipéridines par pyrolyse d'esters acétiques d'alcools aminés-1.5, il conclut que cette réaction s'effectue par l'intermédiaire d'un acétate de pipéridinium quaternaire. On pouvait donc espérer que la pyrolyse de l'ester acétique du diméthylamino-6 hexanol-1 ferait intervenir l'acétate de N-diméthylhexahydroazépinium et, malgré la facilité de l'ouverture de l'hétérocycle à sept chaînons ([7]), conduirait à la N-méthylhexahydroazépine. En réalité on obtient principalement le diméthylamino-1 hexène-5; nous avons vérifié que la pyrolyse de l'acétate de N-diméthylhexahydroazépinium fournissait la N-méthylhexahydroazépine et peu d'amine éthylénique (tableau I); la cyclisation de l'acétoxy−1 diméthylamino-6 hexane est donc trop difficile et la formation d'oléfine par réaction de Wibaut ([8]) est prépondérante.

TABLEAU I

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (I) $\xrightarrow{430^\circ}$ | | | (I) 13 | $\xleftarrow[84\%]{190^\circ}$ $\widehat{(CH_2)_6}N^+(CH_3)_2\ CH_3CO_2^-$ |
| Transformé (%)... | 61 | 20,5 | (II) 77 | |
| Rendement (%)... | 92 | 79,5 | (III) 10 | |

(I) $(CH_3)_2N(CH_2)_6-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$; (II) $\widehat{(CH_2)_6}NCH_3$; (III) $(CH_3)_2N(CH_2)_4-CH=CH_2$.

Les N-alcoylhexahydroazépines ont été obtenues par déshydratation sur alumine en phase vapeur des amino-6 hexanol-1; même en phase liquide cette réaction de Senderens intramoléculaire permet de passer des ε-aminoalcools aux pipéridines [([9]), ([10])]. Les

déshydratations ont été effectuées sur un lit d'alumine activée « Prolabo » (granulomètrie 22-24) de 20 cm de hauteur (45 g) à la température de 275°; l'aminoalcool liquide était introduit à la vitesse de 3,75 ml/h dilués par 720 ml d'azote; à la pression atmosphérique et à 275° la concentration de l'aminoalcool gazeux est d'environ 1 mole dans 100 l. Les conditions expérimentales ont été mises au point au cours de la déshydratation cyclisante du méthylamino-6 hexanol-1 dans des conditions variées; au dessus de 275° la proportion de diméthyl-1.2 pipéridine, de méthylamino-1 hexène-5 et de diméthylamino-1 hexène-5 augmente. Dans les produits de transformation des monoalkylamino-6 hexanol-1 (RNH $(CH_2)_6OH$ (IV)) nous avons identifiés les produits suivants (tableau II) :

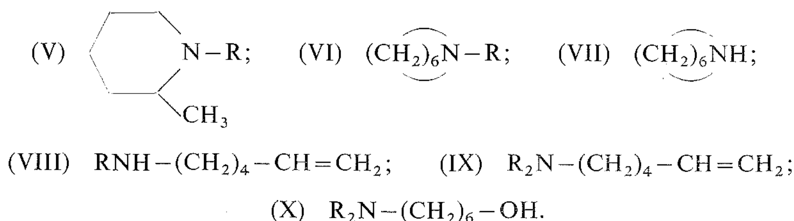



TABLEAU II

| | R | Transf (%) | Rdt (%) | Composition du distillat (moles %) (V) | (VI) | (VII) | (VIII) | (IX) | (X) | ? |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (IV) $\xrightarrow{275°}$ | $CH_3$ | 78,7 | 69,8 | 1,3 | 70,1 | 7,7 | 2,2 | 0,9 | 4 | 13,8 |
| | $C_2H_5$ | 79,6 | 77,8 | 3,2 | 64,3 | 12,8 | 2,4 | – | 1 | 16,3 |
| | $n$-$C_3H_7$ | 82,3 | 80,6 | 1,4 | 75,3 | 6,3 | 4,7 | – | – | 12,4 |
| | $n$-$C_4H_9$ | 88,8 | 75,5 | 0,6 | 80,3 | 3,4 | 5,8 | – | – | 9,9 |

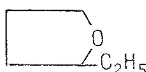
Nous avons étudié le comportement sur alumine à 300-310° de chacun des produits obtenus par déshydratation du méthylamino-6 hexanol-1 ((IV), $R=CH_3$); les amines tertiaires (V) et (VI) sont déméthylées en faible proportion, (VII) est stable, l'amine éthylénique (VIII) est cyclisée en grande partie en (V) tandis que le passage de (IX) à (V) est limité. La transformation de l'aminoalcool (X) est complexe, elle fournit peu de diméthyl-1.2 pipéridine. Les pipéridines (V) résultent donc principalement de la cyclisation des amines ε éthyléniques (VIII) et (IX).

La transformation sur alumine des dialkylamino-6 hexanol-1 [$R_2N-(CH_2)_6-OH$ (X)] a été effectuée à 287°; à cette température le taux de transformation est très voisin de 100 %. Ces aminoalcools fournissent non seulement les bases azotées (V), (VI) et (IX), mais aussi des dérivés hétérocycliques oxygénés (tableau III).

La préparation des N-alkylhexahydroazépines (VI) à partir des dialkylamino-6 hexanol-1 (X) est moins intéressante qu'à partir des monoalkylamino-6 hexanol-1 (IV); elle nécessite l'élimination d'un radical alkyle et les rendements diminuent rapidement lorsque la chaîne carbonée est plus lourde.

Les réactions observées peuvent s'interpréter par la chimisorption sur l'alumine de l'un des deux centres nucléophiles de la molécule d'aminoalcool : l'atome d'azote ou l'atome d'oxygène.



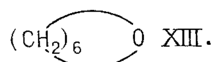
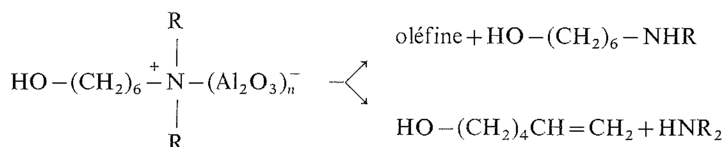




TABLEAU III

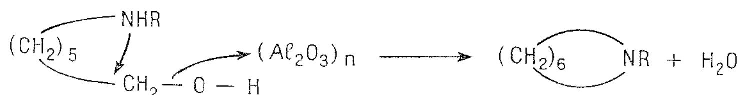
| | R | Rdt (%) | Composition du distillat (moles %) (V) | (VI) | (IX) | (XI) | (XII) | (XIII) | ? |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (X) $\xrightarrow{287°}$ | $CH_3$ | 83,6 | 7,4 | 41 | 10,2 | 10,9 | 1 | 7,8 | 21,8 |
| | $C_2H_5$ | 76 | 2,4 | 33,8 | 25,6 | 7,1 | 1,3 | 6,7 | 23 |
| | $n$-$C_3H_7$ | 100 | 2,8 | 18,2 | 18,5 | 16 | 2,2 | 8,2 | 34,1 |

La chimisorption *par l'atome d'azote* d'une molécule d'aminoalcool à fonction amine tertiaire conduit à un ammonium quasi quaternaire qui peut perdre une chaîne carbonée. La même réaction explique en partie la formation de (VII) à partir de (VI) (tableau II).




La cyclisation de l'hexène-5 ol-1 chimisorbé par la fonction éthylénique conduit à l'α-méthyltétrahydropyranne (XI), tandis que la même réaction effectuée à partir de l'hexène-4 ol-1 (produit d'isomérisation de l'hexène-5 ol-1) fournit (XI) et (XII). L'oxépanne (XIII) proviendrait de l'attaque nucléophile par l'oxygène du carbone en α de l'ammonium.

La chimisorption *par l'oxygène* des monoalkylamino-6 hexanol-1 donne par substitution les N-alkylhexahydroazépines (VI) et, par déshydratation éthylénique, les amines éthyléniques (VIII) qui peuvent se cycliser en (V) après chimisorption de la fonction éthylénique.




La même réaction, effectuée à partir d'un dialkylamino-6 hexanol-1, conduit à une N-alkylhexahydroazépine par décompostiton d'un hexahydroazépinium quaternaire. Cette même chimisorption peut entraîner la déshydratation éthylénique de (X) en (IX); cette amine tertiaire éthylénique, par chimisorption de la fonction éthylénique, peut donner un pipéridinium quaternaire qui est désalkylé en pipéridine (V).

Les produits isolés ont été identifiés par leurs constantes physiques, leurs spectres infrarouge et de RMN, ainsi que par la comparaison de dérivés cristallisés avec des échantillons authentiques. Des résultats plus détaillés seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

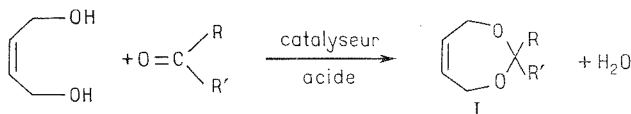
(1) L. RUZICKA, M. HURBIN, M. W. GOLDBERG et M. FURTER, *Helv. Chim. Acta*, 18, 1935, p. 659.
(2) L. RUZICKA, M. KOBELT, O. HAFLIGER et V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 544.
(3) L. RUZICKA, G. SALOMON et K. E. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1934, p. 882; 20, 1937, p. 109.
(4) J. VON BRAUN, *Chem. Ber.*, 19, 1916, p. 966.
(5) C. GLACET et A. GAUMETON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1425.
(6) C. GLACET et D. BERTHE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2310.
(7) J. ANGEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2072.
(8) J.-P. WIBAUT et A. J. VON PELT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 57, 1938, p. 1055.
(9) I. SCRIABINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 454.
(10) C. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 1056.

*Laboratoire de Chimie organique I,*
*Université des Sciences et Techniques,*
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de quelques dihydro*-4.7 *dioxépinnes*-1.3 : *synthèse d'hydroxy*-5, *dihydroxy*-5.6 *et oxo*-5 *dioxépannes*-1.3. Note (*) de M. **Jacques Soulier**, M^lle **Marie Farines** et M^me **Aline Bonafos-Bastouill**, présentée par M. Henri Normant.

Les dihydro-4.7 dioxépinnes-1.3 peuvent servir de matières premières pour préparer les dihydroxy-5.6 dioxépannes-1.3 *cis* et *trans*, les hydroxy-5 et oxo-5 dioxépannes-1.3. Les observations spectroscopiques permettent de faire quelques hypothèses sur la conformation des molécules nouvelles obtenues.

Nous avons indiqué dans une précédente publication (1) la synthèse d'un certain nombre de dihydro-4.7 dioxépinnes-1.3 (I) diversement substituées en deux selon :




Nous étudierons plus spécialement ici la réactivité de la double liaison en 5.6 de cet hétérocycle; les dihydro-4.7 dioxépinnes -1.3 possèdent dans leur cycle la fonction acétal facilement hydrolysable en milieu acide, ce qui impose d'opérer en milieu basique ou neutre. Peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine : quelques époxydations [(2), (3)], des mono et dibromations (4), des dicétones en 5.6 (3), la migration baso-catalysée de la double liaison de 5.6 en 4.5 (5).

Synthèse de dihydroxy-5.6 dioxépannes-1.3 (III, IV). — Les époxy-5.6 dioxépannes-1.3 (II) peuvent être synthétisés à partir des dihydro-4.7 dioxépinnes-1.3 correspondantes, soit par action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque (1), soit par débromhydratation de la bromhydrine, cette dernière méthode donnant des rendements moins bons. L'hydrolyse baso-catalysée de (II) conduit au diol *trans* (III) alors que l'action sur l'éthylénique de l'eau oxygénée en présence d'acide formique ne permet pas d'obtenir ce résultat par suite de l'hydrolyse de l'hétérocycle.

Tableau I

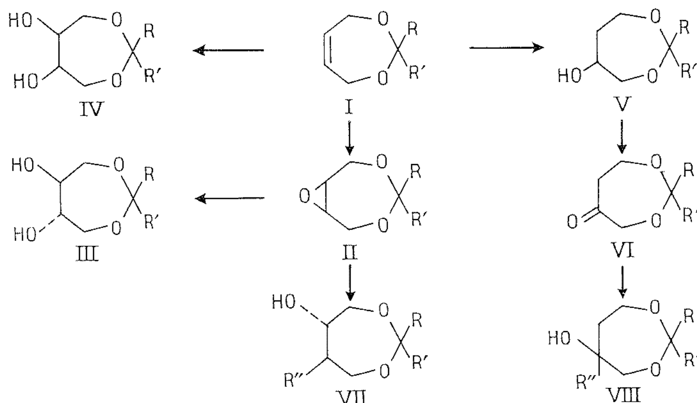


TABLEAU II

| N° | R | R′ | R″ | F (solvant) (°C) | É (°C/mm Hg) | Rdt (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (III *a*)...... | $CH_2-(CH_2)_3-CH_2$ | | – | 145 (xylène) | – | 70 |
| (IV *a*)...... | $CH_2-(CH_2)_3-CH_2$ | | – | 98 (hexane, benzène) | – | 40 |
| (IV *b*)...... | H | $C_6H_5$ | – | 132 (pentane, $CH_2Cl_2$) | – | 10 |
| (IV *c*)...... | H | $CH_3$ | – | 93 (pentane, $CH_2Cl_2$) | – | 10 |
| (V *a*)....... | $CH_2-(CH_2)_3-CH_2$ | | – | 45 | $140/_{15}$ | 80 |
| (V *b*)....... | H | $C_6H_5$ | – | – | $125/_1$ | 55 |
| (VI *a*)...... | $CH_2-(CH_2)_3-CH_2$ | | – | – | $82/_{0,5}$ | 60 |
| (VI *b*)...... | H | $C_6H_5$ | – | – | $124/_{0,7}$ | 70 |
| (VII *a*)..... | $CH_2-(CH_2)_3-CH_2$ | | $C_6H_5$ | 73 (hexane) | – | 70 |
| | $CH_2-(CH_2)_3-CH_2$ | | $CH_3$ | 68 (pentane) | – | 80 |
| (VII *b*)..... | H | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 64 (hexane) | – | 60 |
| (VIII *a*).... | $CH_2-(CH_2)_3-CH_2$ | | $C_6H_5$ | 92 (hexane) | $162/_{0,6}$ | 70 |
| | $CH_2-(CH_2)_3-CH_2$ | | $CH_3$ | – | $136/_{0,5}$ | 70 |

Les diols *cis* (IV) ont été obtenus par action du permanganate de potassium en milieu neutre; lorsque R et R′ sont différents, on observe la formation de deux diols cis stéréoisomères qui ont pu être différenciés par RMN.

SYNTHÈSE DE DIOXÉPANNE-1.3 OLS-5 (V, VII). — L'action baso-catalysée du diboranne sur les dihydro-4.7 dioxépannes-1.3 (I) selon la technique de Brown ([8]) conduit aux dioxépannols (V) attendus avec de bons rendements : lorsque R est différent de R′ (R = H, R′ = $C_6H_5$), la réaction n'est pas stéréospécifique : deux isomères géométriques sont obtenus dans le rapport 85/15 d'après le spectre de RMN; nos études se poursuivent pour déterminer la stéréochimie exacte de ces composés.

Des dioxépannes-1.3 ols-5 (VII) substitués en 6 par des groupes méthyle ou phényle sont synthétisés par action d'un organo-lithien sur l'époxyde correspondant.

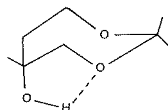
Les spectres infrarouges des dioxépannols obtenus font apparaître plusieurs bandes dues au groupe OH et qui ont pu être attribuées par dilution dans le tétrachlorure de carbone :

– vers 3 450 $cm^{-1}$, un pic élargi dû aux liaisons intermoléculaires disparaît à forte dilution ($C < 10^{-3}$ mole/litre);

– vers 3 570 $cm^{-1}$, un pic aigu, dont le coefficient d'extinction molaire croît avec la dilution est attribué à une liaison hydrogène intramoléculaire;

– vers 3 605 $cm^{-1}$, un pic de très faible intensité correspondant à l'absorption du groupe OH libre.

Par analogie avec les travaux de Foster et coll. ([9]) sur les ω méthoxyalcools de type $CH_3-O-(CH_2)_n-OH$, les valeurs de $\Delta\nu$ et de ε libre/ε lié seraient en faveur d'un pseudo cycle à cinq éléments du type suivant :



L'étude des spectres de RMN confirme l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans cette molécule : si l'on se rapporte aux travaux de Bundschuh et coll. ([10]) concernant à une même concentration molaire la variation du déplacement chimique du proton hydroxylé dans le deutériochloroforme et l'acétone hexadeutériée, on observe un déplacement important du signal vers les champs faibles lorsqu'il n'y a pas de liaison hydrogène et un déplacement moins important vers les champs forts lorsqu'il y a liaison hydrogène intramoléculaire. Par comparaison des variations de déplacement chimique du cyclohexanol et de l'alcool (V – *a*), il y a d'après cette hypothèse une liaison hydrogène intramoléculaire dans (V – *a*).

TABLEAU III

| | $\delta$ $CDCl_3$ | $\delta$ $(CD_3)_2CO$ | $\Delta\delta$ |
|---|---|---|---|
| Cyclohexanol....... | 2,08 | 3,50 | +1,42 |
| (V–*a*)............. | 2,84 | 1,89 | –0,95 |

Les deux échantillons sont étudiés à la concentration de 1 mole/litre.

SYNTHÈSE DES DIOXÉPANNE-1.3 ONES-5 (VI). — La synthèse de (VI) par oxydation des alcools correspondants (V) a pu être réalisée avec de bons rendements en utilisant la technique d'oxydation, décrite par Monson ([6]), qui met en jeu le complexe pyridine-anhydride chromique; les autres méthodes employées [$CrO_3$ dans diverses conditions, $Ag_2CO_3$ ([7])] ou bien hydrolysent le substrat ou bien conduisent à des mélanges d'alcool et cétone, séparables seulement après formation de la combinaison bisulfitique de la cétone.

Les organo-magnésiens réagissent bien avec les dioxépanne-1.3 ones-5 (VI) pour donner des alcools tertiaires (VIII) mais ceux-ci n'ont pas pu être deshydratés; en particulier l'action de l'acide *p*-toluène sulfonique conduit à un composé de transposition vraisemblablement dioxolannique d'après son spectre de RMN.

*En conclusion*, un choix judicieux des techniques opératoires permet de fixer des fonctions importantes dans les positions 5 et 6 du dioxépanne-1.3, malgré la fragilité de cet hétérocycle; nous poursuivons nos travaux pour généraliser ces méthodes et déterminer configuration et conformation préférentielle de ces composés.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

([1]) J. SOULIER, M. FARINES, A. BONAFOS-BASTOUILL et A. LAGUERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([2]) S. W. TINSLEY et D. L. MACPEEK, *Chem. Abst.*, 67, 1967, p. 82226.
([3]) M. W. MILLER, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2545.
([4]) K. C. BRANNOCK et G. R. LAPPIN, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1366.
([5]) V. MOC THUY, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1655.
([6]) R. S. MONSON, *Advanced Organic Chemistry, Methods and Technics*, Academic press., New York and London, 1971, p. 5.
([7]) M. FETIZON et M. GOLFIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 900.
([8]) H. C. BROWN et P. GEOCHEGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1522.
([9]) A. B. FOSTER, A. H. HAINES et M. STACEY, *Tetrahedron*, 16, 1961, p. 177.
([10]) P. C. CHERRY, W. R. T. COTTRELL, G. D. MEAKINS et E. E. RICHARDS, *J. Chem. Soc.*, C, 1968, p. 459.

*Laboratoire de Chimie organique,*
*Centre universitaire,*
*avenue de Villeneuve,*
66025 *Perpignan.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de quelques bases puriques et pyrimidiques dans les conditions du plasma froid (VIII).* Note (*) de M. **Cristofor Simionescu**, Mmes **Tatiana Lixandru**, **Camelia Gorea** et **Valeria Gorduza**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude chromatographique du produit synthétisé à partir d'un mélange de $CH_4$, $NH_3$ et $H_2O$ dans des conditions du plasma froid montre la présence des bases puriques et pyrimidiques.

INTRODUCTION. — Ces dernières années ont vu s'accroître les recherches en vue de la biosynthèse, l'isolement et l'identification des dérivés de la purine et de la pyrimidine [(1)-(10)]. La présence dans des météorites et des dépôts terrestres des acides nucléiques, souligne leur rôle important dans l'édification des protocellules et de la cellule elle-même.

Les essais de synthèse prébiotique des bases puriques et pyrimidiques utilisent l'action de diverses sources d'énergie (radiations ultraviolettes, décharges électriques, température, etc.) sur des mélanges de gaz $CH_4$, $NH_3$, $H_2O$ et $H_2$ [(11), (12)] ou sur des molécules organiques simples considérées comme existantes dans les conditions primitives de la Terre [(9), (13)-(16)].

La présente Note apporte quelques contributions à la synthèse des bases puriques et pyrimidiques à partir de composants simples, capables d'exister dans l'atmosphère primaire, dans les conditions du plasma froid.

EXPÉRIMENTATION. — Les bases puriques et pyrimidiques ont été obtenues par l'action des décharges électriques de radio-fréquence sur un mélange $CH_4$, $NH_3$ et $H_2O$ en proportion 3/1/2 dans un appareil analogue à celui utilisé par M. Simionescu et coll. et dans des conditions expérimentales décrites antérieurement (17).

Les produits de réaction obtenus à la suite de trois synthèses ont été concentrés par distillation sous pression réduite (10-15 mm Hg) et soumis à l'hydrolyse dans des tubes scellés, dans les conditions indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

| Synthèse | Produit | Conditions d'hydrolyse — Agent hydrolysant | Température (°C) | Durée (h) |
|---|---|---|---|---|
| I. . . . . . . . . . . . | A | $HClO_4$ 70 % | 100 | 2 |
| II. . . . . . . . . . . . | B | HCl 6 N | 100 | 48 |
| | C | $HClO_4$ 70 % | 100 | 2 |
| III. . . . . . . . . . . | D | $HClO_4$ 70 % | 100 | 2 |

Après hydrolyse, les produits A, C et D traités par KOH 12 N et, après l'élimination de $KClO_4$, le pH de la solution a été corrigé en ajoutant HCl 2 N et une solution-tampon de citrate de sodium 0,2 N (pH = 3,25). La solution de pH = 2,2 a été concentrée au volume de 2 ml. Le produit hydrolysé B traité par NaOH 4 N et par une solution tampon de citrate de sodium 0,2 N (pH = 3,25) jusqu'à pH = 2,2 a été concentré lui aussi à un volume de 2 ml.

La séparation des fractions a été effectuée par chromatographie sur colonne sur des résines échangeuses d'ions, puis par chromatographie sur papier. On a utilisé comme résine échangeuse d'ions l'« Amberlite » IR-120 et comme éluant des solutions-tampons de citrate de sodium.

Les fractions de 15 ml collectées dans les conditions décrites dans le tableau II, ont été ensuite concentrées à un volume de 1 ml et soumises à la chromatographie sur papier, en utilisant la technique de chromatographie ascendante, à double développement, sur papier « MN-260 », avec les synthèses de solvants suivants :

*a.* acétate d'éthyle/acide formique/eau........ (70/20/10) [(18)-(19)];
*b.* *n*-butanol/acide acétique/eau........ (50/25/25) [(18)-(19)];
*c.* *n*-butanol/ammoniac 0,6 N........ (6/1) (20);
*d.* *n*-butanol/eau/acide formique........ (77/13/10) (21);
*e.* *n*-butanol/*n*-propanol/éthanol/hydroxyde d'ammonium........ (40/40/10/45) (20).

TABLEAU II

| Éluant | pH | Volume de l'éluant (ml) | Température d'élution (°C) |
|---|---|---|---|
| Citrate de sodium 0,2 N......... | 3,25 | 300 | 30 |
| Citrate de sodium 0,2 N......... | 4,25 | 300 | 50 |
| Citrate de sodium 0,35 N........ | 5,28 | 550 | 50 |

La révélation des chromatogrammes a été réalisée avec une solution alcoolique éosine-$HgCl_2$ (20).

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux donnés comme témoins, par des bases puriques et pyrimidiques (offertes par les firmes « SERVA », « CALBIOCHEM » et « GMBH »).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS. — Les chromatogrammes du produit hydrolysé par HCl 6 N comme ceux des produits hydrolysés par $HClO_4$, développés avec les systèmes de solvants indiqués, présentent tous des spots caractéristiques des bases puriques et pyrimidiques. Les valeurs $R_f$ établies après la révélation avec éosine-$HgCl_2$ (20) indiquent la présence de cinq bases azotées éluées dans l'ordre : hypoxanthine, guanine, adénine, cytosine, méthyl-5-cytosine, conformément au tableau III.

En dehors des bases puriques et pyrimidiques, la matière synthétisée dans ces conditions contient encore des sucres, des acides aminés et des peptides simples, comme l'ont indiqué M. Simionescu et coll. [(22)-(24)]. La formation concomittante des bases azotées, des sucres, des acides aminés, etc. est possible car les intermédiaires formés initialement dans le milieu de réaction [HCN, CO $(NH_2)_2$, $CH_2O$ etc.] sont communs à plusieurs classes de composants [(15), (25), (26)]. Ainsi l'acide cyanhydrique est considéré comme un produit clé dans la formation des acides aminés, ainsi que dans la formation de l'adénine [(9), (27)].

Des essais portant sur l'action du champ de haute fréquence sur le mélange d'ammoniac et de méthane indiquent la présence de l'acide cyanhydrique et des amines alcoylées dans le produit de réaction (29). Le groupe $NH_2$ résulte de la décomposition primaire de l'ammoniac, c'est seulement ainsi que peut se former l'hydrazine, mise en évidence dans la décharge avec l'ammoniac dans le plasma (29).

TABLEAU III

| Bases identifiées | Solvants | Témoins Intervalle élution (ml) | Témoins $R_f$ | Épreuves A Intervalle élution (ml) | A $R_f$ | Épreuves B Intervalle élution (ml) | B $R_f$ | Épreuves C Intervalle élution (ml) | C $R_f$ | Épreuves D Intervalle élution (ml) | D $R_f$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hypoxanthine | *b* | 350-450 | 0,57 | 360-420 | 0,60 | 400-434 | 0,56 | 360-400 | 0,61 | 450-475 | 0,56 |
| | *c* | | 0,20 | | 0,21 | | 0,17 | | 0,18 | | 0,18 |
| | *d* | | 0,42 | | 0,45 | | 0,43 | | 0,44 | | 0,44 |
| | *e* | | 0,60 | | – | | 0,63 | | – | | 0,59 |
| Guanine | *a* (*) | 725-850 | 0,13 | 760-830 | 0,15 | 710-790 | 0,11 | 780-850 | 0,17 | 135-810 | 0,11 |
| | *b* | | 0,48 | | 0,50 | | 0,52 | | 0,46 | | 0,47 |
| | *d* | | 0,20 | | 0,23 | | 0,20 | | 0,20 | | – |
| | *e* | | 0,56 | | – | | – | | – | | – |
| Adénine | *a* (*) | 1 000-1 100 | 0,20 | 1 021-1 060 | 0,21 | 1 010-1 092 | 0,20 | 1 000-1 070 | 0,23 | 1 000-1 070 | 0,23 |
| | *b* | | 0,71 | | 0,74 | | 0,72 | | 0,72 | | 0,70 |
| | *c* | | 0,54 | | – | | 0,51 | | 0,59 | | 0,50 |
| | *d* | | 0,33 | | 0,34 | | 0,33 | | – | | 0,34 |
| | *e* | | 0,70 | | – | | 0,72 | | – | | 0,70 |
| Cytosine | *b* | 1 100-1 150 | 0,70 | 1 080-1 130 | 0,74 | 1 094-1 150 | 0,69 | 1 090-1 140 | 0,72 | 1 100-1 150 | 0,73 |
| | *c* | | 0,24 | | 0,22 | | 0,26 | | 0,20 | | 0,24 |
| | *d* | | 0,21 | | 0,18 | | 0,22 | | 0,20 | | 0,20 |
| Méthyl-5-cytosine | *a* (*) | 1 100-1 150 | 0,24 | 1 110-1 150 | – | 1 078-1 150 | – | 1 090-1 150 | 0,26 | 1 080-1 150 | 0,26 |
| | *b* | | 0,62 | | 0,64 | | 0,63 | | 0,65 | | 0,65 |
| | *c* | | 0,37 | | 0,35 | | 0,35 | | 0,36 | | 0,39 |
| | *d* | | 0,38 | | 0,40 | | 0,37 | | 0,39 | | 0,37 |

(*) On a effectué un développement simple.

L'action des décharges électriques de haute fréquence sur le mélange de méthane, d'ammoniac et d'eau a conduit M. Stefanescu et coll. ([29]) à obtenir quelques dérivés de pyridine.

Les bases azotées décelées dans les conditions de synthèse du plasma froid élargissent la gamme des bio-monomères synthétisés dans des conditions prébiotiques.

Des essais préliminaires ont mis en évidence aussi l'existence de certains nucléosides.

L'importance de l'obtention de ces produits dans les conditions mentionnées réside dans le fait que, jusqu'à maintenant, par l'action de diverses sources d'énergie sur les mélanges de gaz, seule l'adénine avait été obtenue.

(*) Séance du 3 février 1975.

([1]) Z. Zenisek, J. Lastovkova et J. Varhanik, *LKB Instrument J.*, 16, 1969, p. 39.
([2]) D. B. Lakings et C. W. Gehrke, *Clinical Chem.*, 18, 1972, p. 810.
([3]) G. Tortolani et M. E. Colosi, *J. Chromatogr.*, 70, 1972, p. 182.
([4]) S. A. Narang, et J. J. Michniewicz, *Anal. Biochem.*, 49, 1972, p. 379.
([5]) H. Bergmann ,K. Müntz, R. Rammelt et W. R. Müller-Stoll, *Flora Abt.* A, 158, 1697, p. 384.
([6]) G. Tortolani et V. Mantovani, *Il Farmaco*, 24, 1969, p. 642.
([7]) T. Forgach, B. Rosay et L. Szporny, *Acta Biochim. et Biophys. Acad. Sci. Hung.*, 6, 1971, p. 9.
([8]) B. S. Vanderheiden, *Anal. Biochem.*, 22, 1968, p. 231.
([9]) R. A. Sanchez, J. P. Ferris et L. E. Orgel, *J. Mol. Biol.*, 30, 1967, p. 223.
([10]) F. D. Fuller, R. A. Sanchez et L. E. Orgel, *J. Molec. Evolution*, 1, 1972, p. 249.
([11]) C. Palm et M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2115.
([12]) C. Ponnamperuma, R. M. Lemmon, R. Mariner et M. Calvin, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 49, 1963, p. 737.
([13]) C. U. Lowe, M. W. Ress et R. Markham, *Nature*, 199, 1963, p. 219.
([14]) R. A. Sanchez, J. P. Ferris et L. E. Orgel, *J. Mol. Biol.*, 33, 1968, p. 693.
([15]) S. W. Fox et K. Harada, *Science*, 133, 1961, p. 1923.
([16]) E. Stephen-Sherwood, J. Oro et A. P. Kimball, *Science*, 173, 1971, p. 446.
([17]) Cr. Simionescu, F. Denes et M. Macoveanu, *Biopolymers*, 12, 1973, p. 237.
([18]) K. Fink et W. S. Adams, *J. Chromatogr.*, 22, 1966, p. 118.
([19]) K. Fink, R. E. Cline et R. M. Fink, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 389.
([20]) I. Tănase, *Tehnica cromatografică. Amino-acizi, proteine, acizi nucleici*, Ed. Tehn., Bucureşti, 1967, p. 239.
([21]) J. M. Hais et K. Macek, *Cromatografia pe hîrtie*, Ed. tehn., Bucureşti, 1960, p. 532-533 et 747.
([22]) Cr. Simionescu, N. Asandei et F. Deneş, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 599.
([23]) Cr. Simionescu, F. Deneş et M. Macoveanu, *Docl. Akad. Nauk*, 207, 1972, p. 469.
([24]) Cr. Simionescu, F. Deneş et E. Schneider, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 703.
([25]) S. L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2351.
([26]) C. Ponnamperuma, R. M. Lemmon et M. Calvin, *Science*, 137, 1962, p. 605.
([27]) J. Oro et A. P. Kimball, *Arch. Biochem. Biophys.*, 96, 1962, p. 293.
([28]) Cr. Simionescu, S. Dumitriu, V. Bulacovschi et I. Onac (à paraître).
([29]) D. Stefanescu, D. Moraru, I. Predescu, P. Bîrza, T. Stanciu et F. Coman, *Farmacia*, 17, 1969, p. 115.

*Institut Polytechnique « Gh. Asachi »,*
*Faculté de Chimie*
*et Génie chimique,*
*Jassy,*
*République Socialiste de Roumanie.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une extension de la notion de polytypisme*; *un exemple dans la série* $(Na, Ca)_n Nb_n O_{3n+2}$ : $n = 4{,}20$ *ou* $(NaCa_{20}) Nb_{21}O_{73}$. Note (*) de MM. **Alain Carpy** et **Richard Portier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de l'étude par microscopie électronique de phases hybrides appartenant à la série homologue $(Na, Ca)_n Nb_n O_{3n+2}$ (dérivée de la perovskite), plusieurs cas de polytypisme ont été rencontrés. Le niobate double de sodium et de calcium $(NaCa_{20}) Nb_{21}O_{73}$ ($n$ = 4, 20) présente deux variétés polytypiques extra-séquentielles. Dans un modèle orthorhombique les paramètres $b$ valent 137,44 et 274,88 Å ($a \# 3{,}85$ Å, $c \# 5{,}50$ Å). Chaque polytype est caractérisé par un empilement de feuillets crênelés de type perovskite d'épaisseurs 4 et 5 octaèdres associés par les sommets.

INTRODUCTION. — Une étude par rayons X et microscopie électronique de la série homologue $(Na, Ca)_n Nb_n 0_{3n+2}$ dérivée de la perovskite est en cours; un certain nombre de résultats originaux ont été obtenus récemment [(1) à (2)].

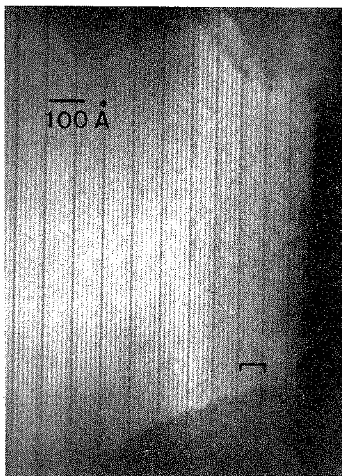



Fig. 1. — Micrographie en champ sombre : empilement $\overline{4\ 4\ 4\ 4\ 5}$ (il y a coexistence de cet empilement avec $\overline{4\ 4\ 4\ 4\ 4\ 5}$). Les franges sombres larges sont corrélées avec les feuillets de 5 octaèdres d'épaisseur et les franges sombres étroites sont corrélées avec les feuillets de 4 octaèdres d'épaisseur.

Les structures cristallines des phases telles que $n$ = 4, 5 et 6 ont été confirmées par microscopie électronique (4). Lorsque $4 < n \leq 4{,}5$, cette technique a permis la mise en évidence de plus d'une vingtaine de phases hybrides (6). Des mécanismes de diffusion qui président à la formation de telles phases ont été proposés (7). La visualisation directe des séquences d'empilement au microscope électronique permet de proposer les structures cristallines des phases hybrides dans le cadre d'un modèle orthorhombique (5).

Enfin, la microscopie électronique a montré que plusieurs phases hybrides présentaient un caractère polytypique ([6]). Dans la présente Note seul le cas du niobate double de sodium et de calcium $(NaCa_{20})Nb_{21}O_{73}$ ($n$ = 4, 20) est étudié.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES OBSERVATIONS RÉALISÉES SUR LES PHASES HYBRIDES ($4 < n \leqq 4,5$). — De nombreuses observations réalisées sur un microscope électronique « Philips » EM 300 muni d'une platine goniométrique, permettent de dégager quelques caractères généraux.

Les phases telles que $n$ = entier sont caractérisées par une succession de feuillets crênelés de type perovskite, d'égale épaisseur $n$ octaèdres et alternativement en cote $x = 0$ et $x = 1/2$.

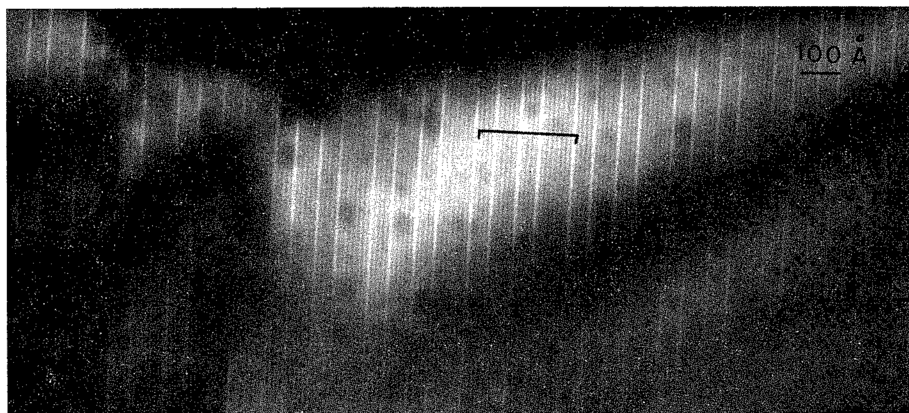



Fig. 2. — Micrographie en champ sombre : empilement $\overline{4\,4\,4\,5\,4\,4\,4\,4\,5\,4\,4\,4\,5\,4\,4\,4\,4\,4\,4\,5}$ (le contraste des feuillets est inversé par rapport à la figure 1).

Quant aux phases hybrides, elles sont caractérisées par un arrangement de feuillets de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur dont la proportion fixe la composition et dont la permutation fixe la séquence d'empilement. La technique d'observation au microscope électronique permet de visualiser un système de franges. Après étalonnage en grandissement du microscope, il est possible de corréler les franges larges avec les feuillets de 5 octaèdres et les franges plus étroites avec les feuillets de 4 octaèdres. Les séquences d'empilement sont ainsi parfaitement visibles et l'ordre de celles-ci peut être aisément apprécié. Il apparait en règle générale : (i) que la tendance est à l'ordre; (ii) que les feuillets de 5 octaèdres d'épaisseur sont toujours isolés et séparent des groupements constitués de un (n = 4, 5) ou plusieurs feuillets de 4 octaèdres d'épaisseur consécutifs ($4 < n \leqq 4,5$); (iii) que des ordres à très grande distance responsables de mailles géantes ($b$ = 1 300 Å) sont possibles ([6]); (iv) que certaines phases présentent un caractère polytypique.

EXEMPLE DE POLYTYPISME : LE NIOBATE $(NaCa_{20})\ Nb_{21}O_{73}$ ($n$ = 4, 20). — Ajit Ram Verma et P. Krishna définissent le polytypisme comme l'aptitude qu'a une substance de cristalliser sous diverses formes qui ont deux paramètres de la maille élémentaire identiques, le troisième étant un multiple entier d'une quantité commune ([8]).

Dans le cas des polytypes tels que ZnS, le « feuillet élémentaire » a la même composition que le composé global et cette quantité commune est l'épaisseur du « feuillet élémentaire ». Dans le cas présent, elle représente la longueur de la plus simple séquence d'empilement de feuillets de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur ayant la composition voulue.

Deux formes de polytypisme ont été rencontrées : (i) un polytypisme intra-séquentiel; (ii) un polytypisme extra-séquentiel. Le polytypisme intra-séquentiel se caractérise par le maintien de la longueur de la séquence. Les deux polytypes différent par l'empilement des feuillets au sein de la séquence (le rapport feuillets 4/feuillets 5 est conservé). Cette différence peut résulter de la simple permutation de deux ensembles différents de feuillets « 4 » consécutifs (polytypisme intra-séquentiel de permutation).

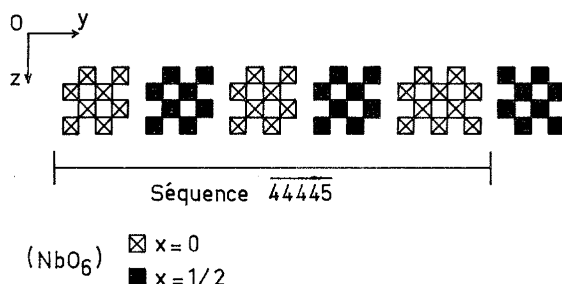



Fig. 3. — Projection idéalisée sur le plan (100) des feuillets suivant la séquence $\overline{4\ 4\ 4\ 4\ 5}$. Les cations A (Na et Ca) sont omis.

Des polytypes extra-séquentiels sont caractérisés par des empilements de feuillets différents au sein de séquences de longueurs différentes. Par exemple dans le cas du niobate $(NaCa_{20})\,Nb_{21}O_{73}$ ($n$ = 4, 20), deux variétés polytypiques extra-séquentielles ont été observées. Les séquences d'empilement sont les suivantes :

$$\overline{4\ 4\ 4\ 4\ 5} \qquad (\textit{fig. } 1)$$

$$\overline{4\ 4\ 4\ 5\ 4\ 4\ 4\ 4\ 5\ 4\ 4\ 4\ 5\ 4\ 4\ 4\ 4\ 4\ 4\ 5} \qquad (\textit{fig. } 2).$$

Sachant que les feuillets « 4 » et « 5 » sont alternativement en cote $x = 0$ et $x = 1/2$, il est nécessaire de doubler la séquence $\overline{4\ 4\ 4\ 4\ 5}$ pour constituer une maille orthorhombique idéalisée pour le premier polytype car : (i) le feuillet « 4 » suivant est en cote 1/2; (ii) il est déplacé de $c/2$ dans la direction O$z$ [5] (*fig.* 3). Pour le second polytype, la maille se compose d'une seule séquence.

Connaissant les interfranges correspondant aux feuillets de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur (13,22 et 16,07 Å respectivement) [4], le calcul des paramètres $b$ orthorhombiques des deux variétés polytypes donne respectivement $b$ = 137,44 et 274,88 Å (les paramètres $a$ et $c$ restant inchangés : $a \# 3{,}85$ Å, $c \# 5{,}50$ Å).

De nombreux cas de polytypisme ont été observés lors de l'étude par microscopie électronique des phases hybrides $(Na, Ca)_n Nb_n O_{3n+2}$ $(4 < n \leqq 4{,}5)$. L'exemple exposé

dans cette note illustre un cas de polytypisme extra-séquentiel. Ces polytypes se forment dans les mêmes conditions de température (1 350°C) et de pression (1 atm).

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) A. Carpy, P. Amestoy et J. Galy, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 833.
(2) A. Carpy, P. Amestoy et J. Galy, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 501.
(3) M. Nanot, F. Queyroux, J. C. Gilles, A. Carpy et J. Galy, *J. Solid State Chem.*, 11, 1974, p. 272.
(4) R. Portier, M. Fayard, A. Carpy et J. Galy, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 371.
(5) A. Carpy et R. Portier, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 691.
(6) R. Portier, A. Carpy, M. Fayard et J. Galy (à paraître).
(7) J. Galy et A. Carpy, *Phil. Mag.*, 5, 1974, p. 1 207.
(8) Ajit Ram Verma et P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1951.

A. C. :
*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

R. P. :
*Laboratoire de Métallurgie structurale*
*des Alliages Ordonnés,*
*E. R. A. au C. N. R. S. n°* 221, *E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75321 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des propriétés physiques d'un verre à base d'alumine et d'oxyde de néodyme* (0,8 $Al_2O_3$-0,2 $Nd_2O_3$). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Coutures, Alain Rouanet, Gilbert Benezech**, M^lle **Elisabeth Antic** et M. **Paul Caro**, présentée par M. Georges Chaudron.

La phase amorphe obtenue par hypertrempe au moyen d'un dispositif marteau-enclume du mélange binaire 0,8 $Al_2O_3$-0,2 $Nd_2O_3$ fondu au four solaire a été étudiée par analyse thermique et optiquement. On conclut que la phase amorphe est réellement un verre ne présentant pas d'ordre à courte distance, qui recristallise aux environs de 900°C en β-$Al_2O_3$ et la pérovskite $NdAlO_3$.

Yajima et coll. [(1), (2)] ont récemment préparé des verres par hypertrempe du système binaire fondu $Al_2O_3$-$Ln_2O_3$ (Ln = terres rares). Les verres sont obtenus dans le domaine de composition entourant l'eutectique compris soit entre β-$Al_2O_3$ et la pérovskite $LnAlO_3$ pour le début de la série des terres rares, soit entre α-$Al_2O_3$ et la phase grenat pour les autres terres rares.

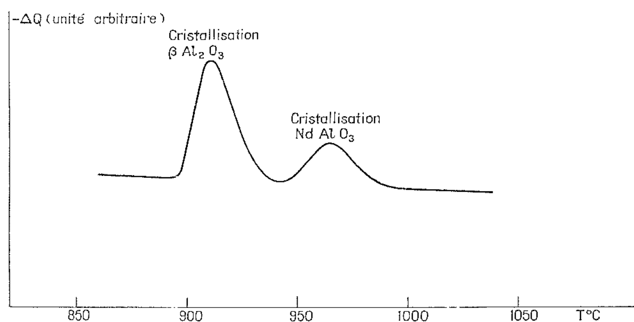



Fig. 1. — Courbe d'analyse calorimétrique différentielle du verre 0,8 $Al_2O_3$-0,2 $Nd_2O_3$.

Les auteurs utilisaient un appareillage d'hypertrempe du type marteau-enclume, le produit était fondu au moyen d'un chalumeau à plasma-arc. Nous avons repris ces expériences pour l'étude du système $Al_2O_3$-$Nd_2O_3$ en trempant à partir d'un produit héliofondu de composition eutectique d'après l'analyse thermique du binaire (3). La température de solidification mesurée pour cette composition est 1 750°C. La trempe est effectuée au moyen d'un dispositif du type marteau-enclume déjà décrit (4). Cet appareillage est associé à un four solaire de 2 kW à axe vertical. Après avoir été soumis au choc, le matériau traité se divise en deux parties :

— *Echantillon* 1. — Produit resté entre le marteau et l'enclume. Il a la forme d'une pastille de 2 à 3 mm de diamètre et de 0,5 à 1 mm d'épaisseur.

— *Echantillon* 2. — Liquide projeté à très grande vitesse autour de la zone de choc, la vitesse de refroidissement est estimée à $10^5$°C/s environ. Il se présente sous forme de très fines lamelles transparentes d'épaisseur inférieure à 50 μ.

L'échantillon 1 possède un spectre de rayons X qui montre la présence de la phase perovskite $NdAlO_3$ mal cristallisée, accompagnée d'une phase amorphe (bosse de diffraction pour $6° < 2\theta < 24°$C environ). L'échantillon 2 par contre présente uniquement

la bosse de diffraction et peut donc *a priori* être considéré comme amorphe, correspondant par conséquent à la phase vitreuse signalée par les auteurs japonais.

Cet échantillon 2 a subi un recuit jusqu'à 1 200°C qui a été suivi par microanalyse thermique différentielle (μ ATD) et analyse calorimétrique différentielle (ACD) permettant d'obtenir une meilleure approche de l'intensité des phénomènes thermiques. La vitesse

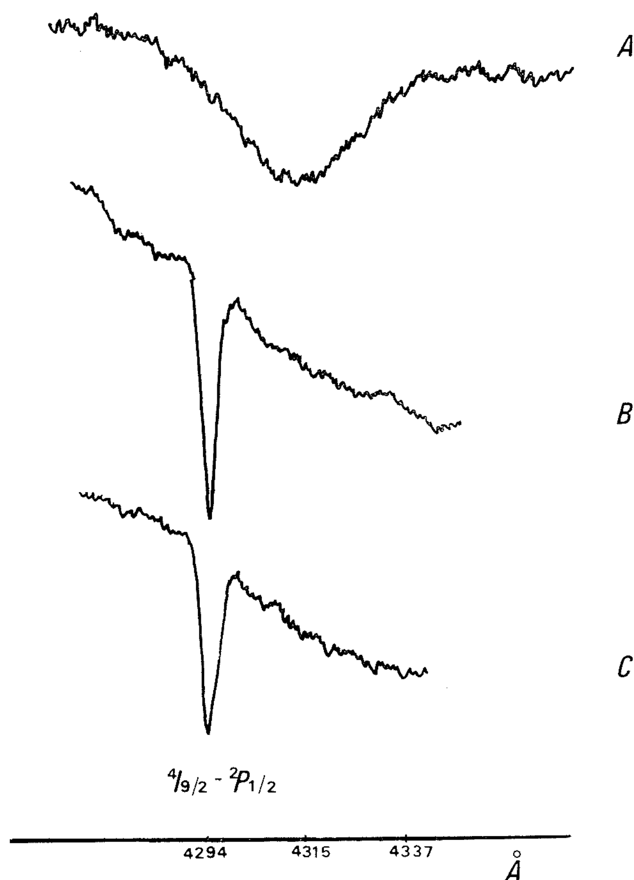



Fig. 2. — Spectres d'absorption dans la zone 4 270-4 320 Å pris à la température de l'hélium liquide : A, verre 0,8 $Al_2O_3$-0,2 $Nd_2O_3$; B, verre précédent recuit à 1 200°C; C, aluminate de néodyme $NdAlO_3$.

de chauffe était de 600°C/h pour la μ ATD et de 100°C pour l'ACD. Par cette dernière technique on obtient la courbe de la figure 1 qui montre au cours du recuit de la phase vitreuse deux effets thermiques. L'analyse aux rayons X d'un produit recuit à 910°C c'est-à-dire entre les deux effets montre que le pic de basse température (897 ± 2°C) correspond à la recristallisation de la phase $\beta-Al_2O_3$. Après recuit à 1 200°C l'analyse aux rayons X montre que le second pic (944 ± 2°C) correspond à la recristallisation de la phase perovskite $NdAlO_3$. Les effets thermiques (exo) ramenés à 100 g de phase vitreuse sont de —2,3 kcal pour le premier effet et de —1,0 kcal pour le second.

On sait que les spectres d'absorption des lanthanides $4f^N$ en phase solide peuvent être utilisés pour obtenir des informations sur le nombre et la qualité des sites ponctuels occupés par ces éléments dans les structures cristallines. Dans le cas du néodyme ($4f^3$) les spectres d'absorption à la température de l'hélium liquide permettent d'obtenir le nombre de sites par le nombre de composantes associées à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ ; ce dernier niveau n'est en effet pas décomposé par le champ cristallin ($(J+1/2)$ composantes). La position du niveau $^2P_{1/2}$ est différente pour chaque site en raison de l'effet néphélauxétique ([5]).

Les spectres d'absorption de l'échantillon 2 à la température de l'hélium liquide avant et après recuit à 1 200°C sont présentés en A et B sur la figure 2. Le spectre d'absorption dans les mêmes conditions de la perovskite $NdAlO_3$ préparée par cofusion d'un mélange équimoléculaire est présenté en C.

Le spectre A montre que la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ pour la phase vitreuse se présente comme une bande large (largeur à mi-hauteur 172 $cm^{-1}$) centrée à 23 182 $cm^{-1}$. Après recuit à 1 200°C (spectre B) la raie d'absorption est fine (largeur à mi-hauteur 16 $cm^{-1}$), centrée à 23 284 $cm^{-1}$, ce qui correspond exactement à l'absorption (spectre C) de $NdAlO_3$ pur et confirme donc l'existence de cette phase après recuit en accord avec le spectre de rayons X.

Une transition large indique que le site ponctuel est mal défini, c'est-à-dire qu'il y a présence d'un site moyen irrégulièrement déformé de géométrie variable. Le spectre est en accord avec ce que l'on peut attendre d'un verre et confirme l'absence d'ordre à courte distance au niveau des lanthanides.

La position moyenne du niveau $^2P_{1/2}$ est déplacée vers le rouge par rapport à sa position dans la phase $NdAlO_3$. Cette position dépend d'une part de l'évolution des paramètres de Racah ($E_1$ et $E_3$) et d'autre part de l'influence du champ cristallin sur le niveau de base. En général les paramètres de Racah diminuent (donc le niveau $^2P_{1/2}$ se déplace vers le rouge) si la distance terre rare-coordinat diminue.

L'écart observé entre les spectres A et B (102 $cm^{-1}$) paraît trop important pour que le déplacement puisse être attribué à une diminution de l'effet du champ cristallin sur le niveau de base. Il est donc probable que dans le verre les distances néodyme-oxygène ont diminué par rapport à la perovskite. La raie large du spectre A se place dans la série néphélauxétique au niveau observé pour les coordinations 8 et 9. Ce spectre semble exclure la possibilité que la « phase vitreuse » contienne des microdomaines de $NdAlO_3$ non déformés mécaniquement, c'est-à-dire que le verre soit une phase constituée de microcristallites de taille trop petite pour être decelées aux rayons X due au voisinage de l'eutectique $\beta$-$Al_2O_3$-$NdAlO_3$. Il s'agit plus probablement d'une forme trempée de la structure du système à l'état liquide.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) S. Yajima, K. Okamura et T. Shishido, *Chemistry Letters*, 1973, p. 741.
(2) S. Yajima, K. Okamura et T. Shishido, *Chemistry Letters*, 1973, p. 1327.
(3) G. Flamant et J.-P. Coutures, Communication personnelle.
(4) J.-P. Coutures, F. Sibieude, A. Rouanet, M. Foex, A. Revcolevschi et P. Collongues, *Rev. Int. des Hautes Tempér. et Réfract.*, 4, 1974 (à paraître).
(5) P. Caro et J. Derouet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 46.

J.-P. C., A. R. et G. B. :
*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,*
B. P. n° 5, *Odeillo,*
66120 *Font-Romeu;*
E. A. et P. C. :
*Laboratoire des Terres rares,*
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de réduction de* $FeAl_2O_4$ *par* $H_2$. Note (*) de MM. **Ibrahim Gaballah**, **François Jeannot** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le spinelle $FeAl_2O_4$ est réduit par $H_2$ entre 750 et 1 030°C; l'énergie d'activation est de 45 ± 3 kcal/mole. La vitesse de réduction subit une discontinuité à 910°C. Deux mécanismes sont envisagés : la diffusion de l'hydrogène ou celle de $Fe^{2+}$.

Cette étude fait partie d'un programme de recherche sur les mécanismes d'oxydo-réduction des oxydes de fer combinés.

Deux études antérieures sur $FeAl_2O_4$ ont donné des résultats différents mais portent sur des aluminates préparés et réduits dans des conditions également différentes.

Minowa et coll. (1) préparent l'hercynite par voie solide sous argon ($Fe+Fe_2O_3+\alpha Al_2O_3$ à 1 300°C pendant 5 h) et la réduisent par $H_2$ de 700 à 900°C. Ils notent au cours de la réduction la formation d'un autre spinelle désigné par η par analogie avec l'alumine η. L'énergie d'activation serait de 40 kcal/mole.

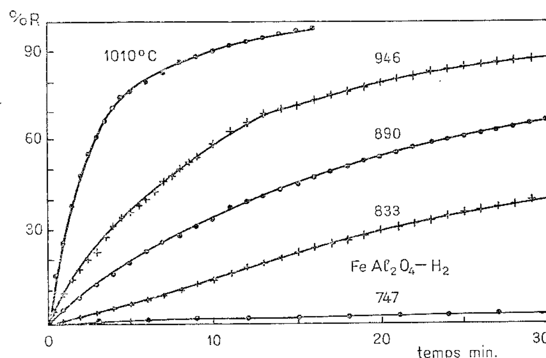



Fig. 1

Poirson et coll. (2) procèdent à une réduction ménagée de $Fe_2O_3+Al_2O_3$ par $H_2$-$H_2O$ à 1 200°C et réduisent l'hercynite ainsi obtenue par $H_2$ à 800, 900 et 1 000°C. Ils observent la formation d'une solution solide de $Al_2O_3$ dans $FeAl_2O_4$ puis le spinelle η. Pour un degré de réduction R de 65 %, une phase $\varphi_3$ apparaît suivie par une phase $\varphi_4$. Ces deux phases sont analogues à celles trouvées par F. Colin et coll. (3) dans l'étude des systèmes $Al_2O_3$-MO (M = Mg, Ni, Zn); selon ces derniers auteurs $\varphi_3$ et $\varphi_4$ ont des mailles monocliniques dérivées du spinelle. Il faut noter que Minowa et coll. ainsi que Poirson et coll. ont utilisé un débit inférieur à 7 l/h.

Mode opératoire. — La préparation de l'hercynite est réalisée à partir d'un mélange 0,5 $Fe_2O_3+Al_2O_3$ sous $H_2$-$H_2O$ à 1 200°C pendant 48 h. Le produit obtenu est homogénéisé par un recuit de 3 mois à 930°C. Sa surface spécifique est égale à 0,83 $m^2/g$ et son volume poreux est de l'ordre de 0,21 $cm^3/g$.

La réduction est conduite en thermobalance Cahn RG de 750 à 1 030°C par $H_2$ avec un débit de l'ordre de 100 l/h ($\simeq$ 3,6 $cm.sec^{-1}$).

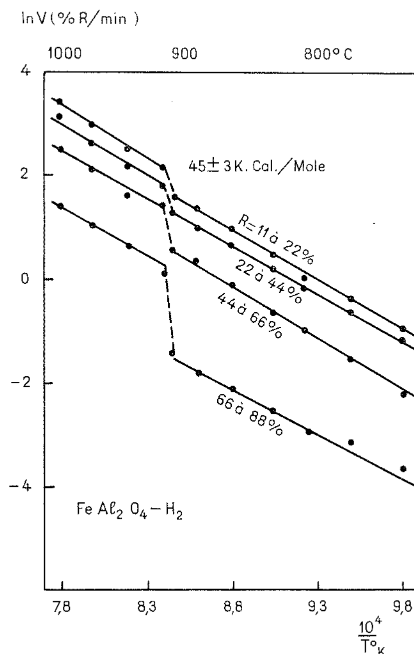



Fig. 2

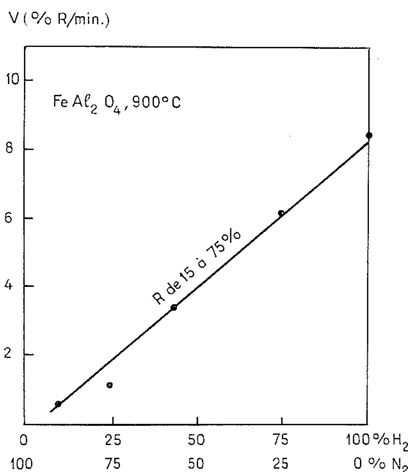



Fig. 3

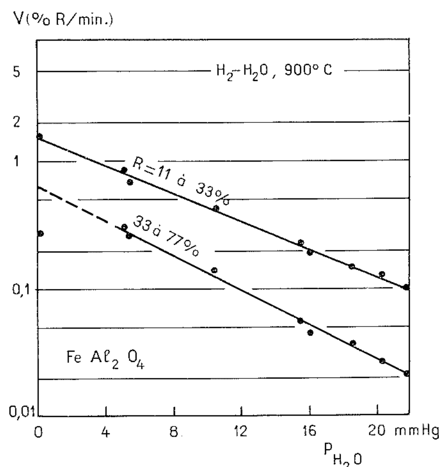



Fig. 4

RÉSULTATS. — 1. La figure 1 montre le réseau des isothermes de réduction de $FeAl_2O_4$ recuit et leur caractère pseudo-parabolique.

2. Le calcul de l'incrément thermique conduit à une valeur de 45 ± 3 kcal/mole, cependant qu'un diagramme d'Arrhenius manifeste une discontinuité de vitesse au voisinage de 910°C, donc en rapport avec la transformation Fe$\alpha \rightarrow$ Fe$\gamma$ ,dans le sens d'une augmentation de la vitesse avec la température. Cette augmentation est fonction du degré de réduction R (*fig.* 2).

3. La réduction de $FeAl_2O_4$ par $H_2$-$N_2$ à 900°C revèle que la vitesse de réduction est proportionnelle à la pression d'hydrogène (*fig.* 3).

4. La vitesse de réduction de l'hercynite par $H_2$-$H_2O$ à 900°C montre que la baisse de vitesse est proportionnelle à $P_{H_2O}$ entre 0 et 25 mmHg (*fig.* 4).

5. L'examen aux rayons X montre que pour $R < 0,65$, on observe un système triphasé : $FeAl_2O_4$ + phase $\eta$ + Fe; puis pour $R > 0,65$, $\eta$ disparaît au profit de la phase $\varphi_3$.

DISCUSSION. — La forme des isothermes de réduction, la valeur de l'énergie d'activation, le rôle de la variété allotropique du fer, l'influence de la pression de $H_2$ et $H_2O$ peuvent s'interpréter par une diffusion de l'hydrogène à travers une couche compacte formée par le produit de la réduction contenant des nodules de fer. Ceci est confirmé en partie par l'inaccessibilité du fer métallique à l'attaque chimique par ($Br_2/CH_3OH$) ([2]). D'autre part, on note que la diffusion de $H_2$ dans $Al_3O_2$ a une énergie d'activation de 46 kcal/mole ([4]).

On peut aussi envisager la diffusion des ions $Fe^{2+}$ dans le spinelle lui-même, comme un processus régulateur. Il s'agirait du mouvement des ions $Fe^{2+}$ dans une pellicule limitrophe de l'interface réactionnelle, dans une succession d'étapes avec précipitation discontinue de la phase $\varphi_3$ selon un mécanisme déjà décrit pour $CoCr_2O_4$ ([5]) et pour $Fe_{1,98}SiO_4$ ([6]). La loi de pression observée ici s'accorde mal avec ce modèle, à moins d'admettre un régime mixte, où la réaction chimique a une lenteur non négligeable devant la diffusion.

Il semble que ces deux mécanismes ne représentent qu'une image simplifiée des choses car le degré d'inversion dans le spinelle peut jouer un rôle et s'imposer sur la vitesse de réduction.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) S. MINOWA, M. KATO et M. YAMADA, *Trans. ISIJ*, 6, 1966, p. 80-88.

(2) G. POIRSON, *Thèse*, 1967, Nancy; J. AUBRY, J. BARON, F. JEANNOT et G. POIRSON, *Mem. Sci. Rev. Metal.*, 65, n° 10, 1968, p. 745-749.

(3) F. COLIN et J. THERY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3141; J. THERY et F. COLIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3826; F. COLIN et J. THERY, *Rev. Chim. Miner.*, n° 3, 1966, p. 121; F. COLIN, *Thèse*, 1968, Paris.

(4) E. W. ROBERTS et J. P. ROBERTS, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, n° 77, 1967, p. 313.

(5) P. BRACCONI et L. C. DUFOUR, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 245.

(6) I. GABALLAH, F. JEANNOT, C. GLEITZER et L. C. DUFOUR, 25e *Réunion de la Société de Chimie physique*, 8-12 juin 1974, Dijon.

*Laboratoire de Chimie du Solide*
*associé au C. N. R. S. n° 158,*
*Service de Chimie minérale A,*
*Université de Nancy I,*
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions des radicaux* $CCl_3$ *avec des bromoéthanes et deutériobromoéthanes.* Note (*) de M^me **Simone Hautecloque**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions d'enlèvement d'hydrogène aux molécules $C_2H_6$; $C_2H_5Br$; $1,2,C_2H_4Br_2$; $1,1,2,2,C_2H_2Br_4$, par les radicaux $CCl_3$ sont étudiées et comparées ainsi que les effets isotopiques concernant les couples : $C_2H_6$, $C_2D_6$; $C_2H_4Br_2$, $C_2D_4Br_2$; $C_2H_2Br_4$, $C_2D_2Br_4$.

A 550 K,

$$k_H/k_D(C_2H_2Br_4, C_2D_2Br_4) = 7,1;$$

$$k_H/k_D(C_2H_4Br_2, C_2D_4Br_2) = 5,6; \qquad k_H/k_D(C_2H_6, C_2D_6) = 1,9.$$

Des énergies d'activation particulièrement élevées sont observées.

La cinétique des réactions d'enlèvement d'hydrogène par des atomes ou radicaux simples à de petites molécules a donné lieu à de nombreuses études visant à prédire les différents paramètres cinétiques caractérisant ces réactions, dans le cadre de la théorie de l'état

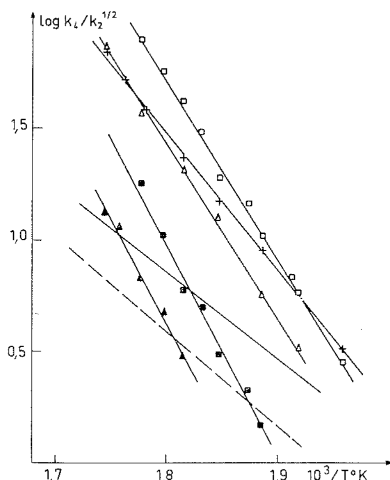



Fig. 1. — Représentations d'Arrhénius pour les réactions des radicaux $CCl_3$ avec les molécules suivantes :
+ $C_2H_5Br$; □ $C_2H_4Br_2$; ■ $C_2D_4Br_2$;
△ $C_2H_2Br_4$; ▲ $C_2D_2Br_4$; —— $C_2H_6$; — — $C_2D_6$.

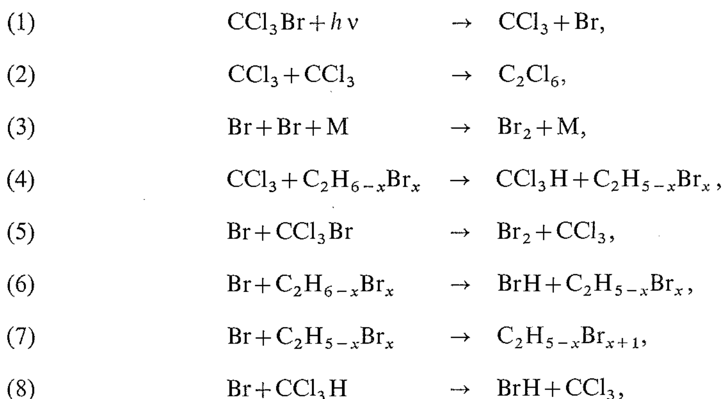
de transition. Parallèlement se sont développées des études de caractère qualitatif ayant pour but de relier la réactivité des radicaux et des molécules attaquées aux propriétés électronégatives de leurs substituants ainsi qu'à leur structure. Ces effets polaires peuvent n'apporter qu'une légère perturbation ou contrôler entièrement la réaction ([1]). L'examen de séries de réactions analogues permet de mettre en évidence quelques-uns de ces effets. Dans ce travail, des réactions d'enlèvement d'hydrogène par les radicaux $CCl_3$ à des bromo-éthanes ainsi qu'à leurs homologues deutériés, sont étudiées, comme l'ont été précé-

demment les réactions entre ces mêmes radicaux et des bromométhanes [2]. Les énergies d'activation et les constantes de vitesse sont comparées pour les molécules suivantes : $C_2H_6$; $C_2H_5Br$; 1, 2 $C_2H_4Br_2$; 1, 1, 2, 2, $C_2H_2Br_4$. Les effets isotopiques sont observés pour les couples $C_2H_6$, $C_2D_6$; $C_2H_4Br_2$, $C_2D_4Br_2$; $C_2H_2Br_4$, $C_2D_2Br_4$.

Expérience. — Le dispositif expérimental est un appareillage classique de photolyse en phase gazeuse [3]. La photolyse du bromotrichlorométhane constitue la source de radicaux $CCl_3$. Les produits de la réaction sont identifiés par spectroscopie infrarouge et analysés par fractométrie. Les réactifs sont des produits commerciaux, à l'exception de $C_2D_2Br_4$, préparé au laboratoire. Ces réactifs sont séchés et purifiés par chromatographie ou distillation fractionnée. La pureté des divers échantillons atteint 99,5 %.

Le mécanisme des réactions consécutives à la formation photochimique de radicaux $CCl_3$ et d'atomes Br étant précisé pour chaque molécule donneur d'hydrogène, une étude systématique de la réaction d'enlèvement d'hydrogène à cette molécule devient possible. Les constantes de vitesse sont déterminées par compétition avec la combinaison des radicaux $CCl_3$ formant $C_2Cl_6$. L'obtention de résultats reproductibles n'est possible qu'après élimination d'une réaction parasite de formation de $CCl_3H$, ce qui nécessite un traitement de la cellule avant l'expérimentation concernant chaque système réactionnel; ces effets de parois ont été examinés au cours d'études précédentes [2].

Résultats. — Un schéma des principales réactions suivant la photolyse de $CCl_3Br$ effectuée en présence de chacun des différents bromoéthanes est proposé ci-après.



(1) $CCl_3Br + h\nu \rightarrow CCl_3 + Br$,

(2) $CCl_3 + CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6$,

(3) $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$,

(4) $CCl_3 + C_2H_{6-x}Br_x \rightarrow CCl_3H + C_2H_{5-x}Br_x$,

(5) $Br + CCl_3Br \rightarrow Br_2 + CCl_3$,

(6) $Br + C_2H_{6-x}Br_x \rightarrow BrH + C_2H_{5-x}Br_x$,

(7) $Br + C_2H_{5-x}Br_x \rightarrow C_2H_{5-x}Br_{x+1}$,

(8) $Br + CCl_3H \rightarrow BrH + CCl_3$,

$x$ = 1, 2 ou 4.

Les réactions (6) et (7) de bromuration du bromoéthane ainsi que la réaction (8) de destruction du chloroforme formé par la réaction (4) restent peu importantes dans les conditions expérimentales. Le rapport des constantes de vitesse $k_4/k_2^{1/2}$ est évalué en fonction de la température dans un domaine compris entre 238 et 300°C. Les variations de ce rapport pour les réactions d'enlèvement d'hydrogène aux molécules $C_2H_6$; $C_2H_5Br$; 1, 2 $C_2H_4Br_2$; 1, 1, 2, 2, $C_2H_2Br_4$ par les radicaux $CCl_3$ sont portées sur la figure 1. La vitesse de la réaction (4) est nettement plus grande dans le cas des trois bromoéthanes que dans celui de $C_2H_6$, pour le domaine de température considéré. De même, les énergies d'activation sont particulièrement élevées pour les éthanes substitués, ce qui suppose un effet polaire très important. En effet, une simple considération des énergies de disso-

ciation des liaisons coupées et formées au cours des réactions (4) laisse prévoir des énergies d'activation voisines pour la série, à 1 ou 2 kcal près. Une comparaison des résultats obtenus pour $C_2H_5Br$ et 1, 2, $C_2H_4Br_2$ montre l'importance de la substitution sur le carbone non directement impliqué dans la réaction; l'énergie d'activation, dans le cas de 1, 2, $C_2H_4Br_2$ est supérieure de 8,9 kcal à celle observée pour $C_2H_5Br$.

Par contre l'accroissement d'énergie d'activation est le même, que chaque carbone porte un ou deux atomes de brome. La mesure des vitesses de formation de $CCl_3H$ et

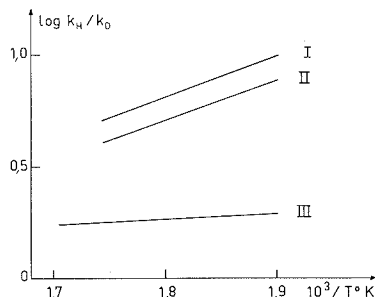



Fig. 2. — Effets isotopiques.

(I) $CCl_3 + C_2H_2Br_4$, $C_2D_2Br_4$; (II) $CCl_3 + C_2H_4Br_2$, $C_2D_4Br_2$; (III) $CCl_3 + C_2H_6$, $C_2D_6$.

de $C_2Cl_6$ conduit à l'évaluation des constantes de vitesse suivantes, obtenues en adoptant pour la combinaison des radicaux $CCl_3$, la valeur $k_2 = 10^{9,66}$ $1.\text{mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (4).

$$(k_4)_{C_2H_6} = 2,1.10^{14}\exp^{-18.100/RT},$$

$$(k_4)_{C_2H_5Br} = 1,12.10^{19}\exp^{-28.600/RT},$$

$$(k_4)_{C_2H_4Br_2} = 6,17.10^{22}\exp^{-37.500/RT},$$

$$(k_4)_{C_2H_2Br_4} = 9,6.10^{21}\exp^{-36.200/RT}.$$

Les énergies d'activation observées précédemment (2) pour les réactions des mêmes radicaux avec les bromométhanes étaient également plus élevées que ne le laissaient prévoir les énergies de dissociation des liaisons mises en cause. Cet effet a été attribué aux propriétés électronégatives des halogènes et à l'importance des répulsions radical-molécule attaquée. Dans le cas présent, les mêmes facteurs peuvent être invoqués mais l'importance de l'effet polaire est surprenante. Il faut remarquer que les modifications de structure entraînées par la réaction peuvent élever sensiblement l'énergie d'activation; au cours d'une étude comparative portant sur de nombreux résultats, Hay (1) souligne l'effet de la structure du radical résultant des réactions de transfert d'hydrogène sur l'énergie d'activation. Il n'est cependant pas possible de préciser l'importance de cet effet dans le cas des éthanes substitués, aucun résultat les concernant ayant été rapporté.

Les effets isotopiques observés pour les trois couples $C_2H_6$, $C_2D_6$; $C_2H_2Br_4$, $C_2D_2Br_4$; $C_2H_4Br_2$, $C_2D_4Br_2$, sont comparés (*fig.* 2). Dans le cas de la réaction ($CCl_3 + C_2H_6$, $C_2D_6$), $k_H/k_D$ varie de 1,8 à 2,1 pour le domaine de température compris entre 248 et 304°C.

Cet effet est faible par rapport à celui que laisse prévoir un calcul basé sur la théorie du complexe activé (5). Pour les deux bromoéthanes, le rapport $k_H/k_D$ est nettement plus élevé. A 550 K,

$$k_H/k_D(C_2H_2Br_4, C_2D_2Br_4) = 7,1;$$

$$k_H/k_D(C_2H_4Br_2, C_2D_4Br_2) = 5,6; \qquad k_H/k_D(C_2H_6, C_2D_6) = 1,9.$$

Tandis que les énergies d'activation observées pour ces deux molécules substituées sont particulièrement élevées, l'effet isotopique correspondant à l'un et l'autre cas, est de l'ordre de grandeur attendu pour ce type de réaction (6).

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) J. M. Hay, *Reactive Free Radical*, Academic Press, 1974, p. 135.
(2) S. Hautecloque, *J. Chim. Phys.*, n° 1, 1974, p. 13.
(3) S. Hautecloque, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 4, 1967, p. 771.
(4) G. R. De Mare et G. H. Huybrechts, *Chem. Phys. Letters*, 1, 1967, p. 64-65; *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 1304.
(5) S. Hautecloque, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2094.
(6) P. Gray, A. A. Herold et A. Jones, *Chem. Reviews*, 71, n° 3, 1971, p. 247.

*Laboratoire de Chimie Physique,*
Bât. 350,
*avenue Jean-Perrin,*
91405 *Orsay.*

CATALYSE. — *Oxydation de l'éthylène au contact de l'argent supporté sur silice très divisée.* Note (*) de MM. **Milad Jarjoui, Pierre C. Gravelle** et **Stanislas J. Teichner,** présentée par M. Georges Champetier.

Les catalyseurs préparés par la réduction, à 50°C, par le formaldéhyde, de suspensions de silice très divisée (cab-*o*-sil) dans des solutions aqueuses de nitrate d'argent ammoniacal contiennent des grains d'argent de taille uniforme. La dispersion des grains d'argent par les particules du support permet d'éviter le vieillissement du catalyseur au cours de l'oxydation de l'éthylène à 200°C. L'activité intrinsèque de la phase active pour cette réaction décroît lorsque la taille des grains d'argent s'accroît mais sa sélectivité vis-à-vis de la formation de l'oxyde d'éthylène (~ 71 %) reste inchangée.

Bien que l'étude de l'oxydation de l'éthylène au contact de catalyseurs à l'argent ait fait l'objet d'un nombre considérable de travaux [*voir*, par exemple ([1])] depuis le brevet original de Lefort en 1931 ([2]), il n'existe pas, à notre connaissance, de résultats publiés permettant de vérifier si l'activité et la sélectivité d'un catalyseur donné dépendent de la taille des cristallites d'argent qu'il contient. C'est le but qui a été assigné à ce travail. Cette recherche exige, d'abord, la préparation d'une série de catalyseurs dans laquelle la taille des cristallites d'argent, aussi constante que possible dans un échantillon donné, varie de manière régulière d'un catalyseur à l'autre. Il est nécessaire ensuite de caractériser la dispersion de la phase métallique contenue dans les divers catalyseurs pour pouvoir comparer leur activité intrinsèque et leur sélectivité.

Les différents catalyseurs ont été préparés par la réduction à 50°C, par le formaldéhyde, pendant 60 mn, de solutions de nitrate d'argent ammoniacal, de titre connu, dans lesquelles le support (silice du type cab-*o*-sil) a été préalablement dispersé. Des essais préalables ont montré que la température et la durée choisies permettent la réduction de tout l'argent, présent dans les solutions et que les grains d'argent obtenus sont de taille uniforme. Les solides sont ensuite filtrés, lavés à l'eau distillée, séchés à l'étuve à 120°C, broyés et tamisés (grains compris entre 50 et 100 μ). Les différents échantillons préparés contiennent de 2,2 (E 2) à 16,65 % (E 17) d'argent en poids (tableau I). Leur surface spécifique, déterminée par adsorption d'azote selon la méthode BET, varie de 342 (E 2) à 298 $m^2/g$ (E 17), la surface spécifique du support de silice étant de 339 $m^2/g$.

L'aire métallique des catalyseurs a été déterminée à partir de la quantité d'oxygène fixé irréversiblement par ces solides. L'appareillage utilisé permet d'introduire, à intervalles de temps réguliers, des doses d'oxygène de volume connu ($v$ = 0,012 ml, $p$ = 18 Torr) dans le courant de gaz inerte (hélium) qui traverse le microréacteur contenant l'échantillon. La quantité d'oxygène non retenu, et donc, par différence, la quantité d'oxygène adsorbé, sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse. Des essais préalables, effectués à des températures comprises entre −78 et 300°C, ont montré que l'isobare d'adsorption de l'oxygène présente, à 200°C, un palier qui peut être interprété comme indiquant le recouvrement maximal de la surface métallique par l'oxygène. En accord avec des travaux antérieurs [([3]), ([4])], la température de 200°C a donc été choisie pour ces expériences. Avant toute adsorption d'oxygène, l'échantillon est réduit par l'hydrogène (débit 50 ml/mn) à 250°C. La durée du traitement réducteur que subit le catalyseur frais est fixée à 14 h. Cette durée est abaissée à 2 h avant chaque nouvelle expérience sur un même échantillon. Certains échantillons ont ainsi subi plus de 20 traitements réducteurs par l'hydrogène

à 250°C précédant l'adsorption de l'oxygène à 200°C. Dans tous les cas, la capacité d'adsorption de ces échantillons vis-à-vis de l'oxygène reste constante et identique à celle du catalyseur frais.

Les résultats des expériences d'adsorption d'oxygène sont indiqués dans le tableau I (colonne 4) pour les différents catalyseurs étudiés. La comparaison de ces résultats avec la capacité d'adsorption d'oxygène que présente, dans des conditions semblables, une poudre d'argent d'aire spécifique connue (0,206 ml $O_2/m^2$) [3] permet de calculer l'aire métallique des divers échantillons et, en supposant les grains d'argent de forme sphérique ou cubique, de déterminer, dans chaque cas, leur diamètre moyen (tableau I, colonne 5).

Il est possible, également, de calculer à partir des résultats des expériences d'adsorption d'oxygène, l'aire métallique des différents catalyseurs et donc le diamètre moyen des grains d'argent en supposant que l'oxygène adsorbé constitue une mono-couche d'un seul composé superficiel. Il est généralement admis que les plans cristallographiques (100) et (110) de l'argent sont exposés en nombre à peu près équivalent à la surface des grains de métal. Dans ces conditions, une aire de 1 $m^2$ contient $1,31 \times 10^{19}$ atomes superficiels d'argent [4]. Les résultats des calculs ne sont en accord satisfaisant avec ceux déduits de la comparaison avec une poudre d'argent non supporté (tableau I, colonne 5) que si le composé superficiel est l'oxyde AgO (tableau I, colonne 6).

TABLEAU I

*Caractéristiques de différents catalyseurs à l'argent supporté sur silice divisée* (cab-*o*-sil)

| | | | | Diamètre moyen des cristallites d'argent (Å) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Catalyseur | % Ag (en poids) | Surface spécifique ($m^2/g$) | Volume d'oxygène adsorbé à 200°C (ml/g catalyseur) | calculé par comparaison avec une poudre d'argent | calculé en supposant la formation de AgO | mesuré par microscopie électronique |
| E 2... | 2,20 | 342 | 0,209 | 124 | 150 | 200 |
| E 5... | 4,60 | 335 | 0,380 | 143 | 173 | 225 |
| E 9... | 8,62 | 325 | 0,570 | 178 | 215 | – |
| E 11.. | 10,79 | 320 | 0,670 | 190 | 230 | – |
| E 17.. | 16,65 | 298 | 0,945 | 208 | 248 | 350 |

La dispersion de l'argent sur le support a été étudiée par microscopie électronique (microscope « JEM-100 B », résolution 3,5 Å). Les catalyseurs E 2, E 5 et E 17 ont été ainsi examinés. Les micrographies indiquent que, dans tous les cas, les cristallites d'argent sont régulièrement répartis au sein du support et ne forment pas d'agglomérats. La dispersion des tailles des cristallites d'argent, contenus dans un échantillon donné, est faible. Par étude des clichés, il a été possible de calculer le diamètre moyen des cristallites d'argent pour les différents catalyseurs étudiés. Les résultats, présentés dans le tableau I (colonne 7), sont toujours supérieurs à ceux déduits des expériences d'adsorption d'oxygène (colonnes 5 et 6). Cependant, étant donné le nombre d'hypothèses introduites au cours des calculs des diamètres moyens à partir de la capacité d'adsorption des catalyseurs pour l'oxygène, l'accord des différents résultats peut être considéré comme satisfaisant. Il apparaît, donc, que le diamètre moyen des cristallites d'argent s'accroît régulièrement lorsque la teneur en métal augmente.

Pour apprécier la résistance de ces catalyseurs au vieillissement, des examens d'un échantillon du catalyseur E 5 (tableau I), fraîchement préparé et ensuite utilisé pour plus de 20 cycles successifs de réduction par l'hydrogène à 250°C et d'oxydation par l'oxygène à 200°C ont été effectués par microscopie électronique. Ces traitements prolongés du catalyseur n'apportent pas de modification importante à la taille moyenne des cristallites d'argent qui restent bien dispersés. Un tel résultat, qui explique la constance observée de la capacité d'adsorption de ces solides pour l'oxygène à 200°C au cours de cycles successifs de réduction et d'oxydation, indique que la silice divisée (grains de ~ 100 Å) joue dans ces systèmes le rôle d'un diluant de la phase active et empêche le frittage des cristallites d'argent au cours des traitements du catalyseur à la température de la réaction.

Les tests catalytiques ont été effectués dans un microréacteur dynamique différentiel. Les conditions expérimentales permettant la mesure de la vitesse initiale de formation des différents produits (oxyde d'éthylène, acétaldéhyde, dioxyde de carbone et eau) ont été déterminées par des essais préalables (T = 200°C, masse de catalyseur = 40 mg, $P_{\text{oxygène}} = 96$ Torr, $P_{\text{éthylène}} = 164$ Torr, $P_{\text{hélium}} = 500$ Torr, débit total = 25 ml/mn). Le taux de conversion de l'éthylène est, dans tous les cas, proche de 2,8 %. Le mélange réactionnel est introduit au contact d'un échantillon donné après un balayage continu du réacteur par de l'hélium pur, d'une durée de 12 h pour le catalyseur frais ou de 3 h pour un échantillon ayant déjà catalysé la réaction. Dans tous les cas, le taux de conversion s'accroît régulièrement à partir de l'instant initial et se stabilise après 25 à 35 mn. Le régime stationnaire atteint peut être maintenu pendant des essais s'échelonnant sur plus d'une semaine, ce qui confirme la résistance au vieillissement de ces catalyseurs, déjà manifestée au cours des cycles d'oxydo-réduction.

TABLEAU II

*Activité et sélectivité de différents catalyseurs à l'argent supporté*

| Produit | Catalyseur | % Ag (en poids) | Aire métallique ($m^2/g_{Ag}$) | Vitesse initiale de formation ($10^8$) (a) | (b) | (c) | Sélectivité (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxyde d'éthylène | E 5....... | 4,60 | 33 | 600 | 13 025 | 394,7 | 70,4 |
| | E 9....... | 8,60 | 26,5 | 690 | 7 984 | 301,3 | 71,6 |
| | E 11...... | 10,79 | 25 | 725 | 6 762 | 270,5 | 72,2 |
| | E 17...... | 16,65 | 23 | 760 | 4 624 | 201,0 | 72,8 |
| Dioxyde de carbone | E 5....... | – | – | 225 | 4 884 | 148,0 | 26,4 |
| | E 9....... | – | – | 245 | 2 822 | 106,9 | 25,4 |
| | E 11...... | – | – | 240 | 2 237 | 89,5 | 23,9 |
| | E 17...... | – | – | 230 | 1 398 | 60,8 | 22,0 |
| Acétaldéhyde | E 5....... | – | – | 27 | 584 | 17,7 | 3,2 |
| | E 9....... | – | – | 29 | 334 | 12,6 | 3,0 |
| | E 11...... | – | – | 39 | 362 | 14,5 | 4,0 |
| | E 17...... | – | – | 54 | 329 | 14,3 | 5,2 |

(a) mole/s.$g_{cata}$; (b) mole/s.$g_{Ag}$; (c) mole/s.$m^2_{Ag}$.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau II. La sélectivité de ces catalyseurs pour la formation de l'oxyde d'éthylène est élevée (70 à 72 %) et semblable à celle de catalyseurs industriels contenant des additifs. Le pourcentage relativement important d'acétaldéhyde dans les produits de réaction s'explique probablement par l'isomérisation

d'une partie de l'oxyde d'éthylène formé au contact du support très divisé. La vitesse initiale de formation des produits s'accroît avec la masse de la phase active (colonnes 3 et 5) et elle décroît lorsque l'aire de la phase active décroît (colonnes 4 et 6). L'activité catalytique ne reste cependant pas directement proportionnelle à l'aire de la phase active puisque l'*activité intrinsèque* (exprimée par mètre carré de surface métallique, colonne 7) décroît également lorsque la taille des cristallites d'argent augmente (tableaux I et II).

Ce dernier résultat indiquerait que, lorsque la taille moyenne des cristallites d'argent s'accroît, soit le nombre de sites superficiels (par mètre carré d'argent) fixant l'oxygène actif décroît, soit la réactivité moyenne de l'oxygène adsorbé sur des sites en nombre constant par mètre carré de surface active décroît, ou encore que ces deux possibilités existent simultanément. Le fait que la sélectivité vis-à-vis des différents produits ne subisse pas d'évolution significative lorsque la taille des cristallites d'argent augmente s'expliquerait cependant plus aisément par la première des hypothèses présentées. Des études microcalorimétriques et cinétiques, actuellement en cours, qui font appel à une série plus étendue d'échantillons, doivent permettre de vérifier ces hypothèses et donc de préciser le mécanisme d'action de ces catalyseurs.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) D. J. Hucknall, *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, 1974, p. 6.

(2) T. E. Lefort, Brevet Français 729.952, 1931, Brevet US, 1.998.878, 1935.

(3) P. A. Kilty, N. C. Rol et W. M. H. Sachtler, *5th Intern. Congr. on Catalysis*, Palm Beach, 1972, North-Holland Pub., 1973, p. 929.

(4) P. Harriott, *J. Catal.*, 21, 1971, p. 56; N. Shimizu, K. Shimoshi et I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, 46, 1973, p. 2929; J. J. F. Scholten, J. A. Konvalinka et F. W. Beekman, *J. Catal.*, 28, 1973, p. 209.

*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
*C. N. R. S.,*
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Effet de la contrainte normale sur la déformation par cisaillement de monocristaux orientés d'alliages de fer-silicium.* Note (*) de MM. **Claude Roche** et **Jean Rieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous montrons, à l'aide d'un dispositif d'essai de cisaillement, qu'une contrainte normale au plan cisaillé joue un rôle à la fois sur la loi de comportement contrainte-déformation et sur la géométrie du glissement.

De nombreuses études, à la fois expérimentales et théoriques, ont montré que les propriétés de la déformation plastique des métaux cubiques centrés peuvent être attribuées à la structure particulière des dislocations (1). Certaines de ces propriétés telles que le glissement non cristallographique, l'asymétrie des courbes $\psi$ ($\chi$), le glissement « anormal »

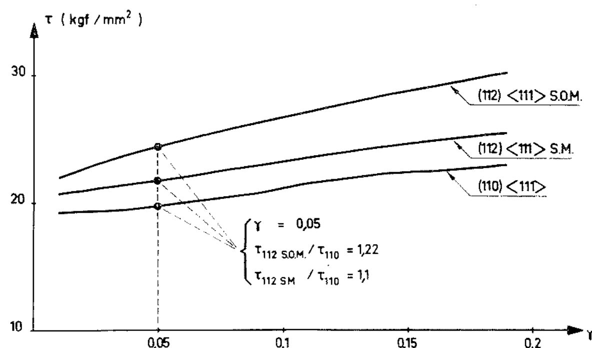



Fig. 1. — Courbes $\tau$ ($\gamma$) avec $\sigma$ de compression variant de 0 à 25 kgf/mm² pour un alliage à 3,4 % de silicium.

sur des plans à faible coefficient de Schmid, conduisent à la mise en défaut de la loi de Schmid et Boas. Il est suggéré que la géométrie du glissement dépend de l'ensemble des composantes du tenseur des contraintes appliquées et non, comme le sous-entend la loi de Schmid et Boas, de la cision seule.

L'objet de cette Note est de préciser, à la suite d'une étude préliminaire (2), les effets de la contrainte normale sur la déformation par cisaillement de monocristaux d'alliages fer-silicium, pour des teneurs en silicium comprises entre 2,6 et 5,2 % en poids. Les essais ont été effectués à la température ambiante sur un dispositif de cisaillement (3) qui permet d'appliquer une contrainte de traction ou de compression normale au plan de cisaillement, indépendamment de la cision. Les échantillons ont tous pour direction de cisaillement un axe ⟨ 111 ⟩. Le plan de cisaillement est repéré par l'angle de Taylor $\chi$.

Pour chaque valeur de la contrainte normale, la courbe rationnelle $\tau$ ($\gamma$) a été tracée, et l'orientation du plan de glissement effectif, repérée par l'angle $\psi$, a été mesurée. Suivant les conventions habituelles (4), les angles $\chi$ et $\psi$ peuvent varier de $-30$ à $+30°$.

Cisaillement sur (110) et (112) dans la direction ⟨ 111 ⟩. — Les essais ont été effectués en appliquant une contrainte normale $\sigma_n$ de compression ou de traction. Le domaine de variation de $\sigma_n$ en valeur absolue est $(0, |\sigma_{n1}|)$. $\sigma_{n1}$ est tel que le tenseur des contraintes appliquées conduise à une déformation suivant des systèmes de glissement

autres que celui qui est principalement sollicité. Nous nous sommes donc placés dans des conditions telles que l'on n'ait que du glissement simple suivant la direction ⟨ 111 ⟩ de cisaillement.

Aucune modification des courbes $\tau(\gamma)$ n'a été révélée par les essais de cisaillement avec différentes valeurs de la contrainte normale de compression, quel que soit le plan sollicité.

Quelle que soit la valeur de la contrainte normale de compression entre 0 et 25 kgf/mm², le plan (110) est le plan de glissement facile et le plan (112) se comporte de manière asymétrique suivant qu'il est sollicité dans le sens du maclage (SM) ou dans le sens opposé au maclage (SOM) (*fig.* 1).

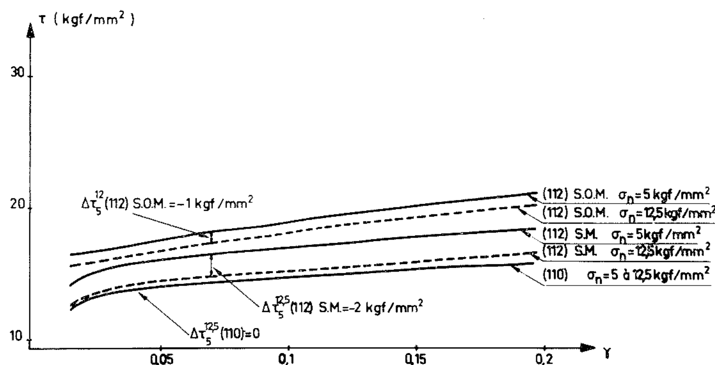



Fig. 2. — Courbes $\tau(\gamma)$ avec $\sigma_n$ de traction sur un alliage à 2,8 % de silicium.

Par contre, les essais de cisaillement avec contrainte normale de traction ont mis en évidence un comportement nettement différent du matériau. Si les courbes $\tau(\gamma)$ des échantillons cisaillés suivant (110) ⟨ 111 ⟩ ne sont toujours pas modifiées lorsqu'une contrainte normale de traction est appliquée, il en est tout autrement pour le cisaillement suivant (112) ⟨ 111 ⟩. Dans ce cas, la cision $\tau$ diminue lorsque la contrainte normale $\sigma_n$ augmente. C'est ainsi que, par exemple (*fig.* 2) lorsque $\sigma_n$ passe de 5 à 12,5 kgf/mm², pour un cisaillement $\gamma = 0{,}05$, sur des éprouvettes à 2,8 % de silicium, la cision sur (112) SM passe de 16 à 14,4 kgf/mm² et sur (112) SOM, elle passe de 17,6 à 16,6 kgf/mm², alors que la cision sur (110) reste constante à une valeur de 14 kgf/mm². On remarque que la variation $\Delta\tau$ sur (112) SM est plus importante que sur (112) SOM. Il faut noter de plus, qu'il n'y a pas de variation de la consolidation lorsque l'on fait varier $\sigma_n$.

Ces résultats ont été confirmés par la méthode de la variation de la contrainte normale en cours d'essai : s'il y a un effet de la contrainte normale sur la cision, une variation de $\sigma_n$ durant l'essai doit provoquer un saut de contrainte $\Delta\tau$. On constate (*fig.* 3) un saut de contrainte $\Delta\tau$ lorsque $\sigma_n$ varie en traction sur (112). L'oscillation de $\sigma_n$ entre deux valeurs, au cours de la déformation, permet de construire deux courbes $\tau(\gamma, \sigma_n)$. Par contre, si l'on fait varier $\sigma_n$ en traction sur (110), on n'observe aucun saut de contrainte. Il en est de même pour les essais avec contrainte normale de compression sur (110) et (112).

Cisaillement sur des plans en zone autour de ⟨ 111 ⟩. — Dans une Note précédente ([2]), nous avons montré que la géométrie du glissement représentée par les courbes $\psi(\chi)_c$, obtenue par cisaillement avec application d'une faible contrainte normale

de compression ($\sigma_n = 5$ kgf/mm²), était différente de celle qui est observée par essais uniaxiaux dans lesquels, par définition, la contrainte normale est du même ordre de grandeur que la cision. Une augmentation de la contrainte normale de compression de 5 à 15 kgf/mm² (courbes 1 et 2 sur la figure 4 *b*) entraîne une modification de la géométrie

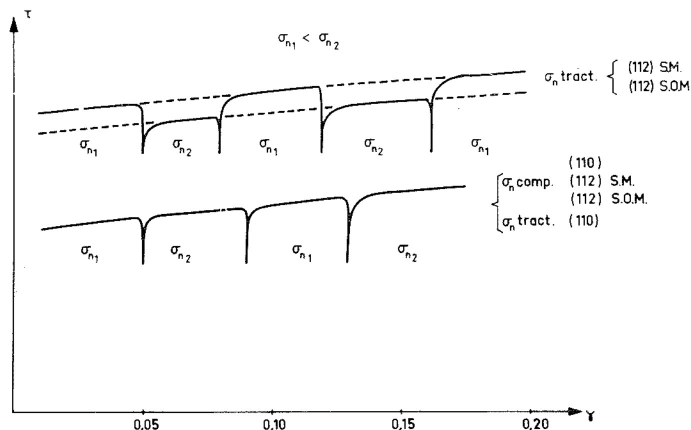



Fig. 3. — Différents types de courbes obtenues par la variation de $\sigma_n$ en cours d'essai.

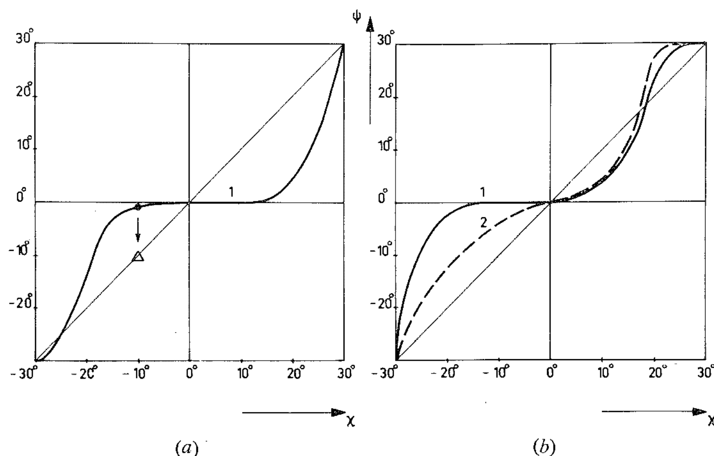



Fig. 4. — Courbes $\psi(\chi)$ obtenues sur un alliage à 3 % de silicium :
(*a*) $\sigma_n$ de traction; (*b*) $\sigma_n$ de compression.
(1) $\sigma_n = 5$ kgf/mm$_2$; (2) $\sigma_n = 15$ kgf/mm².
Δ, point obtenue pour $\sigma_n = 10$ kgf/mm² en traction.

du glissement, bien que l'on n'observe pas de variation des courbes $\tau(\gamma)$. On voit que pour $\chi < 0$, le plan de glissement tend à se rapprocher du plan de cisaillement maximal, alors que pour $0 < \chi < 15°$, $\psi$ reste constant, tandis que pour $15° < \chi < 30°$ le plan de glissement tend à se rapprocher de (112). La courbe $\psi(\chi)_c$ obtenue pour un cisaillement avec une contrainte normale de compression de 15 kgf/mm² est semblable aux courbes déterminées par essais uniaxiaux pour $\chi < 0$ et en diffère pour $\chi > 0$ par une déviation

vers (110) et (112). La courbe $\psi(\chi)_t$ a été tracée pour une contrainte normale de traction de 5 kgf/mm$^2$ (*fig.* 4 *a*). On remarque l'asymétrie des diagrammes $\psi(\chi)_t$ et $\psi(\chi)_c$ (courbes 1). La relation $\psi(-\chi)_t = -\psi(\chi)_c$ n'est pas vérifiée, ce qui montre que l'orientation de la contrainte normale a une importance dans la géométrie du glissement. Lorsque $\sigma_n$ passe de 5 à 10 kgf/mm$^2$, pour une valeur $\chi = -10°$, $\psi$ passe de $-2°$ à $-10°$ (point marqué $\Delta$ sur la figure 4 *a*). Cette modification obtenue avec une contrainte normale de traction est plus importante qu'avec une contrainte normale de compression.

*En conclusion,* nous avons montré, directement, l'influence de la contrainte normale sur la cision $\tau$ des plans (110) et (112) cisaillés suivant $\langle 111 \rangle$. La contrainte normale modifie de plus la géométrie du glissement, même dans les cas où elle ne produit aucun effet sur la cision. Les résultats obtenus par essais uniaxiaux sont partiellement retrouvés pour les valeurs élevées de $\sigma_n$. Le fait que la consolidation reste inchangée lorsque la cision $\tau$ varie à la suite d'une modification de $\sigma_n$, permet de penser que la contrainte normale a une influence au niveau du frottement des dislocations sur le réseau.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) J. W. Christian, *ASM*, 1970, p. 31.
(2) C. Roche et J. Rieu, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 95.
(3) J. M. Duranseaud, F. Leroy et C. Goux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1763.
(4) B. Sestak et N. Zarubova, *Phys. Stat. Sol.*, 10, 1965, p. 239.

*École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,*
*Département de Métallurgie,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE. — *Électromigration de la sous-structure de polygonisation du cuivre* (99,999 %). Note (*) de Mme **Elyane Berger**, MM. **Jean-Claude Pieri** et **Roger Jouty**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le but de cette étude est de déterminer par diffraction des rayons X, l'énergie d'activation d'électromigration de la sous-structure de polygonisation du cuivre (99,999 %), sous atmosphère d'hydrogène.

Des résultats obtenus, il découle :

— que le phénomène peut être mesuré dans une gamme de température (180-360°C) très inférieure à la gamme où les phénomènes d'électrodiffusion sont usuellement envisagés;

— que l'énergie d'activation apparente du phénomène s'élève à

$$Q = 3 \pm 0{,}5 \text{ kcal/mole} (0{,}13 \text{ eV/at}).$$

INTRODUCTION. — Le phénomène d'électromigration, qui se présente le long des échantillons métalliques traversés par des courants continus de forte densité, est à l'heure actuelle bien connu, des points de vue théorique et expérimental, sur la plupart des métaux et alliages. Parallèlement, mais indépendamment du déplacement de matière, se produit dans les monocristaux polygonisés un phénomène d'électromigration, apparemment globale, de la sous-structure de polygonisation ([1]). Le but de notre étude est de suivre ce dernier phénomène dans une gamme de température (180-360°C) en observant, par diffraction des rayons X, le comportement des sous-joints de monocristaux de cuivre de bonne pureté, traversés par des courants continus de forte densité.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — La méthode expérimentale mise en œuvre est, pour l'essentiel, semblable à celle que nous avons déjà mise au point et utilisée dans le cas de l'aluminium ([1]), et du ferrosilicium à 3,1 % de silicium ([2]). Elle est basée sur l'application de la méthode de Berg-Barrett à des rubans de cuivre monocristallins (99,999 %) découpés par électroérosion, recuits, polis électrolytiquement, et fixés sur un support isolant lié à la tête goniométrique de la chambre de diffraction des rayons X. Le rayonnement X peu pénétrant utilisé est celui fourni par une anti-cathode de cuivre d'un générateur microfoyer; il permet de suivre le mouvement d'électromigration des sous-joints superficiels par le déplacement des images de ces sous-joints sur un film Estar Kodak de microscopie électronique placé au voisinage immédiat de l'échantillon. Il est à noter cependant que cette position du film l'expose par ailleurs au rayonnement thermique de l'échantillon, ce qui limite la méthode à un domaine de température relativement peu élevé.

Les expériences de passage du courant sont réalisées dans une chambre de diffraction (*fig.* 1) étanche, refroidie par circulation d'eau, offrant la possibilité d'opérer, soit sous vide primaire soit sous atmosphère gazeuse, et dans laquelle est logée la tête goniométrique porte-échantillon. La répartition de la température le long de l'échantillon a été déterminée au moyen d'une série de thermocouples de Chromel-Alumel de faible diamètre disposés, dans une expérience préalable le long d'un échantillon témoin, de matière et de géométrie semblables à ceux utilisés pour étudier le phénomène d'électromigration. Le gradient thermique le long de l'échantillon dans la zone étudiée s'élève au plus à 30°C/cm, pour une température centrale de l'échantillon de 360°C; par suite on peut s'attendre à ce que sa contribution au mouvement des sous-joints puisse être considérée comme négligeable.

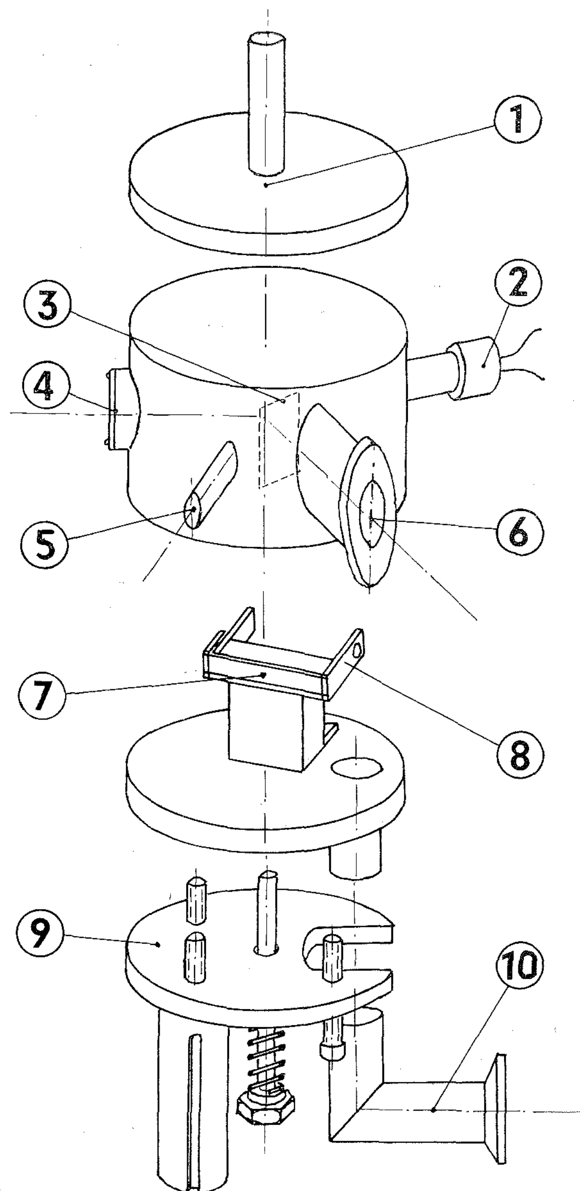



Fig. 1. — Vue éclatée de la chambre de diffraction :

1 et 5, entrée et sortie de l'hydrogène; 2, thermocouples; 3, film récepteur; 4, fenêtre en aluminium; 6, fenêtre de sortie permettant le réglage du faisceau par compteur; 7, échantillon; 8, électrodes amenées de courant; 9, dispositif de réglage de Lord Rayleigh; 10, sortie de vide.

Le déplacement des sous-joints, mis en évidence par la méthode [3], est repéré par deux poses réalisées pendant le passage du courant dans l'échantillon sur le même film récepteur, à quelques jours d'intervalle, aucun paramètre d'orientation pour le film et l'échantillon n'étant changé entre temps. La durée de la deuxième pose est choisie nettement supérieure

à celle de la première, afin de distinguer sans ambiguïté sur le film récepteur les positions initiale et finale des sous-joints. Ainsi, les déplacements des sous-joints sont repérés par rapport aux électrodes, c'est-à-dire dans le référentiel fixe lié au laboratoire.

Expériences et résultats. — Dans les expériences réalisées, dans la gamme de température (180-360°C), nous avons mesuré, avec des intensités de courant comprises entre 60 et 100 A (section de l'échantillon 8,4.0,28 mm$^2$) des vitesses de migration comprises entre 46 et 200 µm/j (*fig.* 2). Cette migration s'effectue vers la cathode (−) et l'inversion du sens du passage du courant provoque bien l'inversion du sens de migration des sous-joints. Les différents échantillons étudiés présentant tous la même orientation cristalline, seul le plan réticulaire (211) a été utilisé pour la réflexion des rayons X.

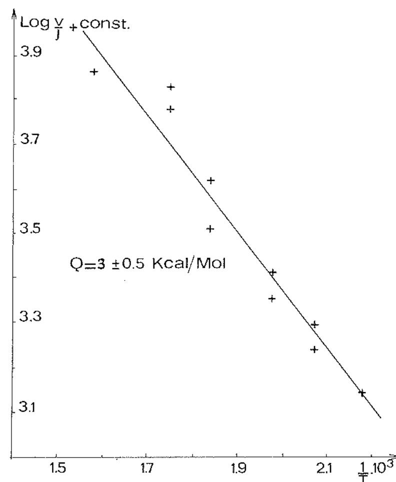



Fig. 2. — Courbe donnant la variation de Log $(v/j) = f(1/T)$.

L'oxydation du métal est évitée par un balayage de la chambre de diffraction par de l'hydrogène de qualité U, sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. En fait, il est à noter, que des topographies réalisées sous vide, sous argon U et sous hydrogène U, sur deux échantillons différents, avec très sensiblement la même répartition de température à 160°C, conduisent à des vitesses de migration égales aux erreurs d'expérience près; cependant seul l'hydrogène a été finalement retenu car il permet d'éviter de façon absolue les inconvénients de l'oxydation, sans diffuser de façon notable dans le cuivre ([4]).

Les résultats des expériences sont reportés sur la figure 2. La courbe donnant Log $(v/j)$ en fonction de $1/T$ (avec $v$, vitesse de migration, $j$, densité de courant et T, température absolue), montre que le phénomène d'électromigration de la sous-structure présente, dans la gamme de température étudiée, une énergie d'activation apparente faible, s'élevant à

$$Q = 3 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}.$$

Il est à remarquer que, (mesurée, il est vrai, dans une gamme de température différente de celle étudiée par Grimme ([4]) pour déterminer l'énergie d'activation d'auto-

diffusion du cuivre), cette valeur Q de l'énergie d'activation d'électromigration de la sous-structure de polygonisation apparaît comme nettement inférieure à celle d'autodiffusion (55 ± 8 kcal/mole dans la gamme : 800-1 050°C).

CONCLUSION. — Le phénomène d'électromigration de la sous-structure de polygonisation du cuivre met en jeu des vitesses de migration élevées dans un domaine où les expériences classiques d'électromigration (4) ne sont pas réalisées à cause de la trop faible amplitude de l'électrodiffusion, La faible énergie d'activation trouvée expérimentalement permet d'affirmer que malgré la similitude des sens de migration des repères superficiels (4) et des sous-joints, les deux phénomènes d'autodiffusion et d'électromigration des sous-joints sont fondamentalement différents.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) J.-C. PIERI, A. NIAZI et R. JOUTY, *J. Mat. Sc.*, 8, 1973, p. 1426.

(2) A. NIAZI, J.-C. PIERI et R. JOUTY, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1983.

(3) M. WILKENS, *Canad. J. Phys.*, 45, 1967, p. 567.

(4) D. GRIMME, *Atomic Transport in Solids and Liquids*, Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 1971, p. 65.

*Laboratoire*
*de Physique des Métaux,*
*Université des Sciences et Techniques*
*du Languedoc,*
*place Eugène Bataillon,*
34060 *Montpellier-Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Influence de faibles additions de carbone sur la fragilité intergranulaire de bicristaux de molybdène de haute pureté.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Jardin**, **André Kobylanski** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence de faibles quantités de carbone sur la fragilité intergranulaire du molybdène de haute pureté a été étudiée à l'aide de bicristaux de flexion symétriques d'axe $\langle 001 \rangle$ et de tôles polycristallines par un essai de flexion entre appuis. Quand la teneur en carbone augmente de $10.10^{-4}$ à $50.10^{-4}$ %, il apparaît une consolidation des joints et une fragilisation du monocristal.

Dans une étude précédente le rôle de la désorientation des cristaux sur la fragilité intergranulaire du molybdène de haute pureté a été précisé ([1]). Un des facteurs également très important semble être la présence d'impuretés, en particulier le carbone, sans que leur action ait été clairement mise en évidence par les recherches effectuées sur des échantillons polycristallins ([2]).

Il nous a donc paru intéressant d'étudier plus spécialement l'influence de faibles additions contrôlées de carbone sur des échantillons bicristallins de molybdène ayant un taux d'impuretés résiduelles très faibles, puis de vérifier les résultats ainsi obtenus sur des échantillons polycristallins de même pureté globale.

Nous avons donc préparé, à partir de monocristaux de molybdène deux sortes d'échantillons :

— d'une part des bicristaux de flexion symétriques d'axe $\langle 001 \rangle$ et de désorientation $\theta$ variable de 0 à 90° ([1]) et d'autre part des tôles polycristallines obtenues par laminages et recuits successifs.

Les bicristaux et les tôles ont alors la composition suivante (les teneurs sont exprimées en $10^{-4}$ % pondéraux) :

| O | C | H | N | S | Co | Cr | Ni | W | Ag + Cd + Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ≦ 10 | ≦ 10 | – | – | ≦ 2 | ≦ 0,001 | 0,03 | ≦ 0,5 | ~ 56 | ≦ 1 |

Ils ont ensuite subi un recuit à la température de 1 700°C pendant un temps de maintien compris entre 10 mn et 3 h, sous une pression d'éthylène de 1 à $10^{-2}$ Pa. En faisant varier la pression et le temps de maintien nous avons pu obtenir des teneurs en carbone comprises entre $10.10^{-4}$ et $100.10^{-4}$ % environ, sans introduire ou chasser d'autres impuretés de façon mesurable ([3]). Des éprouvettes de flexion ont été découpées par un tronçonnage de précision, et soumises à un essai de flexion à quatre appuis ([1]).

La charge de rupture a été calculée en assimilant l'échantillon à un prisme déformé élastiquement. Les surfaces de cassure ont été observées systématiquement au microscope électronique à balayage, afin de déterminer le mode de rupture et la présence éventuelle de précipités.

La figure 1 montre la variation de la charge de rupture sur des échantillons bicristallins en fonction de la teneur en carbone, pour différents angles $\theta$. Nous distinguerons trois types d'échantillons :

type A : très faible désorientation, $\theta = 3°$;

type B : faible désorientation, $\theta = 6, 10°$;

type C : forte désorientation, $\theta = 20$ à $50°$.

Trois zones ont été délimitées sur la figure 1.

Dans la zone I, les cassures des échantillons B et C sont intergranulaires et la contrainte de rupture augmente avec la teneur en carbone. Les échantillons A n'ont pas pu être cassés, même dans le domaine plastique. Ils se comportent comme des monocristaux non fragiles.

Dans la zone II les cassures des échantillons C sont mixtes, ou intergranulaires. Les courbes de flexion enregistrées en cours d'essai présentent une légère déformation plastique. La contrainte de rupture augmente encore, mais tend à se stabiliser. Les échantillons B et A présentent une cassure transgranulaire se comportant donc comme des monocristaux, et l'addition de carbone baisse de façon notable la valeur de la contrainte de rupture de ces monocristaux.

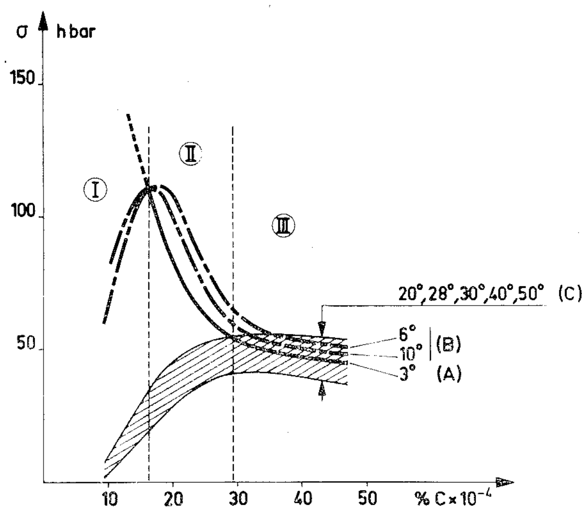



Fig. 1. — Variation de la charge de rupture en fonction de la teneur en carbone pour différents angles de désorientations θ.

Dans la zone III, les échantillons A, B et C présentent tous une cassure transgranulaire (avec le commencement de la déformation plastique). Ils se comportent comme des monocristaux et il est donc normal que la contrainte de rupture soit du même ordre de grandeur pour chacun d'eux.

Il est à remarquer que les échantillons A présentent toujours une rupture transgranulaire, ou pas de rupture du tout. La courbe correspondant à $\theta = 3°$ représente donc la variation de la contrainte de rupture d'un monocristal sollicité par flexion avec l'effort tranchant dirigé suivant un plan (001), en fonction de sa teneur en carbone.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats d'expériences sur tôles polycristallines soumises à l'essai de flexion, les échantillons contenant $10.10^{-4}$ % C cassent de façon intergranulaire dans le domaine élastique avec une contrainte de rupture de l'ordre de 50 hbar, alors que celles contenant $40 \times 10^{-4}$ % C cassent de façon transgranulaire dans le domaine plastique avec une contrainte de rupture de l'ordre de 100 hbar.

Quand la teneur en carbone croît, la précipitation des carbures de molybdène $Mo_2C$ augmente dans le joint comme dans le cristal. La figure 2 représente l'image typique des carbures précipités au joint. Nous pouvons donc affirmer que, pour les teneurs en carbone étudiées, la présence de carbures au joint n'a pas d'effet défavorable sur la fragilité intergranulaire du molybdène de haute pureté.

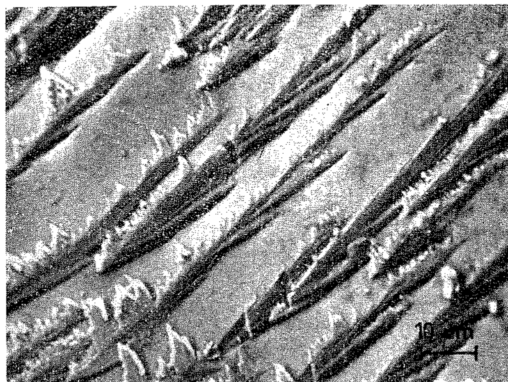



Fig. 2. — Précipités intergranulaires $Mo_2C$ (désorientation $\theta = 30°$, teneur en carbone $= 17.10^{-4}$ %). Microfractographie électronique à balayage.

*En conclusion*, les deux phénomènes suivants ont été mis en évidence :

— La solidité du joint augmente pour une teneur en carbone comprise entre $10.10^{-4}$ et $20.10^{-4}$ % de carbone, quelle que soit la désorientation $\theta$. Au-delà de $20.10^{-4}$ % de carbone, la résistance des joints devient progressivement équivalente à celle des monocristaux, et on ne peut plus parler de fragilité intergranulaire.

— La contrainte de rupture d'un monocristal sollicité par flexion avec l'effort tranchant dirigé suivant un plan (001) décroît quand la teneur en carbone augmente. Quand cette teneur atteint $40.10^{-4}$ % environ, le cristal a une contrainte de rupture de l'ordre de 50 hbar.

(*) Séance du 3 février 1975.

(1) A. KOBYLANSKI et C. GOUX, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1937.
(2) A. M. HUNTZ, *Métaux*, 545, 1970, p. 25.
(3) J.-P. TOUBOUL, P. AILLARD, L. MIREL et Y. P. LANGERON, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 116.

*Département de Métallurgie,*
*École Nationale Supérieure*
*des Mines de Saint-Étienne,*
158 *bis, Cours-Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Sur la nature des couches d'aluminiures formés par cémentation du nickel.* Note (*) de MM. **André Thevand**, **Jean-Pierre Crousier** et **Roland Streiff**, présentée par M. Paul Bastien.

Une analyse à la microsonde a montré que l'on pouvait distinguer deux types de revêtement lors de la cémentation du nickel suivant l'activité de l'aluminium dans le cément. Pour un cément à haute activité en aluminium la couche formée est constituée essentiellement de $Ni_2Al_3$, alors que pour un cément à basse activité en aluminium la couche présente toutes les phases du diagramme de phases comprises entre $Ni_2Al_3$ et Ni, c'est-à-dire $Ni_2Al_3$, NiAl et $Ni_3Al$.

Dans le cadre d'une étude de la diffusion dans les aluminiures de nickel en vue de mieux connaître les mécanismes de formation des revêtements protecteurs sur le nickel et ses alliages, nous avons tout d'abord entrepris l'étude de la cinétique de croissance par diffusion des couches formées par cémentation activée. Ainsi, nous avons étudié la formation des revêtements en fonction de la composition du cément et plus particulièrement en fonction de l'activité en aluminium de celui-ci, suivant la classification déjà adoptée par Goward et Boone ([1]).

Deux types de céments ont été utilisés. Le premier, mis au point à l'ONERA pour des études analogues ([2]), a la composition pondérale suivante : 14,85 % de chrome, 34,65 % d'aluminium, 49,50 % d'alumine et 1 % de fluorure de chrome. L'alumine est préalablement calcinée à 1 050°C sous hydrogène, dans un four à réduction pour la débarrasser des impuretés oxydantes qu'elle pourrait contenir, puis passée sur un tamis à mailles de 400 μ. Le mélange de poudres est effectué et mis à recuire 2 h à 860°C afin d'éliminer le liant présent dans la poudre d'aluminium et éviter son oxydation. Après broyage et tamisage sur le tamis précédent, ce mélange est prêt à l'emploi. Ce premier cément, dans lequel l'aluminium est allié à du chrome et dont l'activité de l'aluminium est inférieure à celle qu'aurait l'aluminium seul, est défini selon la classification adoptée, comme étant un cément à basse activité en aluminium.

Un second type de cément a la composition pondérale suivante : 40,70 % d'aluminium, 58,14 % d'alumine et 1,16 % de fluorure de chrome, c'est-à-dire sans chrome métal, le traitement de préparation restant le même que précédemment. Enfin, nous avons utilisé ensuite ce type de cément mais en n'ajoutant l'activant, qu'après le traitement de recuit sous hydrogène du mélange $Al/Al_2O_3$, ceci afin d'éviter les pertes de fluorure de chrome au cours de ce traitement. Ce dernier type de cément a été défini comme un cément à haute activité en cément.

Toute l'étude de cémentation a été menée à la température de 760°C $\pm$ 2.

Nous avons pu mettre en évidence les différentes couches après polissage mécanique et électrolytique par observation en lumière polarisée, seule la couche de $Ni_2Al_3$ polarisant la lumière suivant l'orientation des grains, les autres couches apparaissant en gris plus ou moins soutenu. La composition des différentes phases ainsi identifiées a été vérifiée par analyse à la microsonde électronique par enregistrement de l'intensité du rayonnement X émis par les raies $K_\alpha$ du nickel et de l'aluminium.

Nous observons deux types de revêtement suivant l'activité de l'aluminium dans le cément.

Pour le cément à faible activité en aluminium, après 100 h de traitement par exemple (*fig.* 1) nous trouvons quatre couches à partir de la surface qui sont respectivement $Ni_2Al_3$, NiAl non stœchiométrique riche en aluminium + NiAl stœchiométrique, NiAl non stœchiométrique riche en nickel et enfin $Ni_3Al$ et le nickel. L'analyse à la microsonde n'a pas montré la présence de traces de chrome dans ces revêtements.

Pour le cément à haute activité en aluminium il se forme essentiellement une couche de $Ni_2Al_3$ avec apparition pour des temps de cémentation supérieur à 20 h d'une sous-couche très mince d'une seconde phase, trop mince pour que sa composition puisse en être établie avec certitude par analyse à la microsonde, mais qui doit être NiAl riche en aluminium. Elle peut, en effet, être considérée comme résultant d'une interdiffusion dans le couple $Ni_2Al_3$/Ni (*fig.* 2).

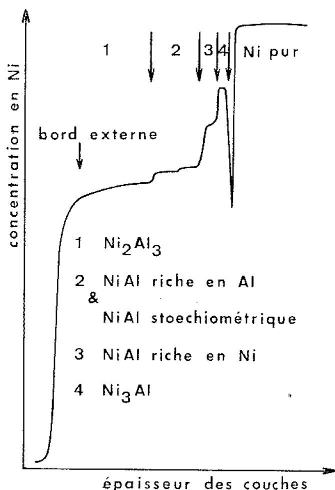



Fig. 1

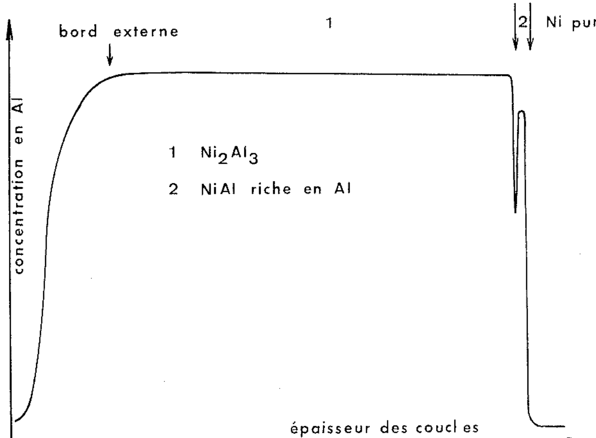



Fig. 2

Fig. 1. — Analyse à la microsonde d'un échantillon cémenté 120 h par un cément à basse activité en aluminium.

Fig. 2. — Analyse d'un échantillon cémenté 50 h par un cément à haute activité en aluminium.

Nous retrouvons ainsi des résultats proches de ceux déjà partiellement observés par Goward et Boone. Pour des temps de cémentation de 1 à 2 h entre 600 et 860°C avec un cément constitué par 15 % d'aluminium, 3 % de $NH_4Cl$ et de 82 % d'$Al_2O_3$, ces auteurs n'avaient en effet trouvé qu'une couche de $Ni_2Al_3$ sur du nickel pur, avec un gradient de concentration en aluminium pratiquement nul, comme nous l'avons nous même observé sur les revêtements formés par cémentation avec notre cément à haute activité en aluminium (*fig.* 2).

Par des expériences avec des marqueurs inertes Janssen et Rieck ([3]) ont montré que dans des couples de diffusion Ni-NiAl stœchiométrique c'est le nickel qui diffuse de manière prépondérante, alors que dans des couples Ni-Al il ne se forme que $Ni_2Al_3$ par diffusion prépondérante d'aluminium dont le coefficient de diffusion est beaucoup plus grand que celui de nickel, ce qui exclurait la possibilité de formation d'une sous-couche de NiAl. Néanmoins la formation d'une couche de NiAl sous la couche de $Ni_2Al_3$ a été observée

également par Goward et Boone par cémentation, non pas du nickel pur comme dans notre cas, mais de l'alliage UDIMET 700. Ils ont par ailleurs pu montrer à l'aide de précipités de carbures initialement présents dans le substrat que l'aluminium est l'élément diffusant de manière prépondérante dans ce cas dans toute la couche.

Une explication de cette contradiction apparente concernant la possibilité de formation d'une couche de NiAl peut être basée sur la différence de structure de NiAl de part et d'autre de la composition stœchiométrique. En effet, si dans NiAl riche en nickel l'écart à la stœchiométrie est dû au remplacement d'atomes d'aluminium par des atomes de nickel, dans NiAl riche en aluminium, il est dû à des lacunes de nickel. Une grande similitude existe alors entre la structure de cette phase et celle de $Ni_2Al_3$ qui ont ainsi toutes deux une structure cubique centrée dans laquelle seule la disposition des lacunes de nickel est différente. Dans $Ni_2Al_3$, ces lacunes sont disposées sur des plans perpendiculaires

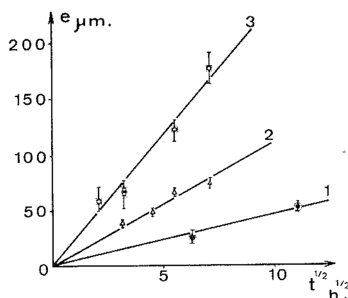



Fig. 3

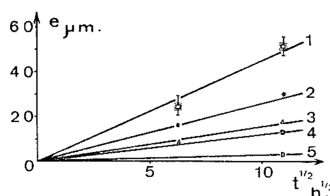



Fig. 4

Fig. 3. — Courbes $e = f(\sqrt{t})$ 1-cément avec chrome 2-cément sans chrome 3-cément sans chrome et sans recuit.

Fig. 4. — Courbes $e = f(\sqrt{t})$ pour cément avec chrome 1-couche totale 2-$Ni_2Al_3$ 3-NiAl totale 4- NiAl riche en aluminium + NiAl stoechiométrique 5-NiAl riche en nickel + $Ni_3Al$ confondues.

à l'un des axes ternaires du cube, tandis que dans NiAl riche en aluminium ces lacunes sont placées au hasard. Étant donné cette ressemblance des réseaux, il n'est pas illogique de penser que leur comportement doit être le même par rapport à la diffusion de l'aluminium. Ainsi on peut prévoir que le mode de diffusion change et que pour NiAl riche en nickel c'est le nickel qui diffuse le plus facilement, comme l'ont montré Janssen et Rieck, alors que dans NiAl riche en aluminium c'est la diffusion de ce dernier qui est prépondérante.

Goward et Boone tirent de ces remarques la conclusion que dans des céments ayant une activité en aluminium suffisante il peut se former les deux phases $Ni_2Al_3$ et NiAl par diffusion de l'aluminium du revêtement vers le substrat. Par la suite le recuit de ces éléments provoquera la diffusion du nickel vers l'extérieur et il se formera une troisième couche : NiAl riche en nickel. Dans notre cas nous avons vu qu'il y a formation de $Ni_2Al_3$ seul, au début du traitement pour le cément à haute activité en aluminium en accord avec les résultats citées par Goward et Boone. Puis pour une durée de traitement plus grande une couche de NiAl riche en aluminium croît entre le nickel et la couche de $Ni_2Al_3$.

Pour le cément à faible activité en aluminium, nous avons montré pour la première fois que parallèlement à la formation de la couche de $Ni_2Al_3$ il peut se former des couches de NiAl et de $Ni_3Al$. En effet à cause du faible apport d'aluminium à la surface du revêtement, il se forme dès le début de la réaction une couche de NiAl sous une couche de $Ni_2Al_3$, puis après une certaine durée du traitement, la concentration en aluminium à l'interface interne décroît de telle façon que la croissance de la couche de NiAl riche en aluminium n'est plus assez rapide pour s'opposer à la formation de la couche de NiAl riche en nickel qui croît, elle, par diffusion de nickel. On se trouvera en définitive devant un système comprenant les zones suivantes : 1° une zone externe de croissance des couches de $Ni_2Al_3$, de NiAl riche en aluminium et NiAl stœchiométrique, par diffusion prépondérante d'aluminium, 2° une zone interne de croissance des couches de NiAl riche en nickel et de $Ni_3Al$, par diffusion prépondérante de nickel, 3° enfin le substrat métallique. Les couches de la deuxième zone doivent dans ce cas croître par réaction du nickel diffusant à travers elles avec l'aluminium diffusant à travers les couches externes, à l'interface située entre ces deux zones.

Enfin, nous avons tracé l'épaisseur des couches totales, ou des différentes couches lorsque leur épaisseur est mesurable, en fonction du temps et observé ainsi que la cinétique de croissance de ces couches est de type parabolique ce qui montre que la réaction procède bien d'un régime de diffusion en volume (*fig.* 3 et 4).

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) G. W. GOWARD et D. H. BOONE, *Oxidation of Metals*, 3, 1971, p. 475.
(2) P. GALMICHE, *Metal Forming*, mars 1968.
(3) M. M. P. JANSSEN et G. D. RIECK, *Trans. of the Metal. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1372.

*Laboratoire de Chimie des Matériaux,*
*Université de Provence,*
*place Victor-Hugo,*
13003 *Marseille.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Échangeur carboxylate. Étude au point de demi-neutralisation.* Note (*) de MM. **Bernard Auclair**, **Bernard Chappey** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

La mise en équation de la réaction d'échange est effectuée au point de demi-neutralisation. La formule obtenue montre que le pH atteint dans la solution d'équilibrage est fonction des grandeurs caractéristiques de l'échangeur ainsi que de la concentration et de la valence de l'ion compensateur. Les vérifications expérimentales montrent la validité de cette formule.

La majeure partie des travaux réalisés sur les échangeurs d'ions acides ou bases faibles portent sur l'interprétation et la mise en équation de la réaction d'échange le long de la courbe de neutralisation. Toutefois, certains domaines d'études ont été négligés le long de cette courbe, ainsi nous avons montré [(1) et (2)] qu'à faible dissociation, l'étude de la réaction d'échange permet de déterminer la nature des liaisons entre les groupes fonctionnels dissociés et les ions compensateurs. Dans le présent article, nous nous proposons d'étudier la réaction d'échange au point de demi-neutralisation qui est un point remarquable dans le cas de la neutralisation d'un acide en solution aqueuse.

MISE EN ÉQUATION DE LA RÉACTION D'ÉCHANGE AU POINT DE DEMI-NEUTRALISATION. — Lorsqu'un échangeur d'ions carboxylate initialement sous forme acide $\overline{RH}$ est placé dans une solution d'électrolyte $y\,M^{z+}$, $z\,A^{y-}$ en présence d'une quantité de base $M(OH)_z$ juste nécessaire pour assurer sa demi-neutralisation, le degré de dissociation de l'échangeur est élevé et tous les anions $\overline{R^-}$ formés dans l'échangeur sont statistiquement équivalents; on peut donc définir une constante d'acidité moyenne $K_a$ relative à un monoacide $\overline{RH}$.

$$K_a = \frac{|\overline{R^-}|.|\overline{H^+}|}{|\overline{RH}|}.$$

La concentration protonique $|\overline{H^+}|$ qui est très faible n'est pas accessible expérimentalement, toutefois elle peut être éliminée entre la constante d'acidité $K_a$ précédemment définie et le coefficient de sélectivité $K_s$ correspondant à la réaction d'échange.

$$K_s = \left(\frac{|H^+|}{|\overline{H^+}|}\right)^z \frac{|\overline{M^{z+}}|}{|M^{z+}|}.$$

On obtient ainsi :

$$K_a^z.K_s = \frac{|H^+|^z.|\overline{R^-}|^z.|M^{z+}|}{|\overline{RH}|^z.|\overline{M^{z+}}|} \tag{1}$$

Dans cette équation, les différentes concentrations peuvent être exprimées en fonction de grandeurs mesurables, telles que la concentration initiale de l'électrolyte d'équilibrage $M_0$, le pH à l'équilibre et les masses représentatives de l'échangeur et de la solution d'équilibrage $\overline{m}$ et $m$. Dans le cas où l'échangeur est considéré comme homogène les notations $\overline{m}$ et $m$ représentent respectivement la masse totale de l'échangeur d'ions gonflé et celle de la solution d'équilibrage, et dans le cas contraire les masses de solvant présentes dans les deux phases.

Lorsque l'équilibre est atteint, en négligeant d'une part la dissociation initiale provoquée par l'électrolyte $y\,M^{z+}$, $z\,A^{y-}$ devant celle due à l'introduction de la base $M(OH)_z$, ce qui est d'autant plus vrai que la solution d'électrolyte est diluée et d'autre part la pénétration d'électrolyte dans l'échangeur par effet Donnan, il vient :

$$|\overline{M^{z+}}| = \frac{|\overline{R^-}|}{z} = \frac{|\overline{RH}|}{z} = \frac{|\overline{X}|}{2z},$$

$|\overline{X}|$ représentant la concentration totale en groupes fonctionnels, soit

$$|\overline{X}| = |\overline{R^-}| + |\overline{RH}|.$$

Par ailleurs la quantité de base ajoutée pouvant être très faible devant le volume initial de la solution d'électrolyte la concentration de ce dernier à l'équilibre est sensiblement identique à la concentration initiale $M_0$ ; cependant pour des solutions très diluées il est nécessaire de tenir compte de la concentration protonique dans la solution, il vient alors

$$|M^{z+}| = M_0 - |H^+| = M_0^*.$$

En remplaçant dans l'équation (1) les concentrations par leurs valeurs déterminées ci-dessus, on obtient :

$$K_a^z . K_s = \frac{|H^+|^z . |\overline{X}|}{2.z.M_0^*},$$

D'où

$$\text{(2)} \qquad pH = \frac{1}{z}\left(z\,pK_a + pK_s - \log\frac{|\overline{X}|}{2.z.M_0^*}\right).$$

Le pH au point de demi-neutralisation est donc fonction non seulement des grandeurs caractéristiques de l'échangeur mais également de la concentration et de la valence de l'ion compensateur présent dans la solution d'équilibrage.

Vérifications expérimentales. — Les mesures ont été effectuées sur des membranes échangeuses d'ions en polyalcool vinylique greffé par de l'acide acrylique. Nous disposons de trois types de membranes repérées $M_1$, $M_2$, $M_3$ de capacité d'échange voisine et de taux de pontage différents (tableau).

Tableau

*Caractéristiques des échangeurs étudiés*

| Échangeur | $M_1$ | $M_2$ | $M_3$ |
|---|---|---|---|
| $C_E$ méq.$g^{-1}$ | 2,18 | 2,21 | 2,03 |
| tg (%) | 30,2 | 37,8 | 59,8 |

Les expériences ont été réalisées par la méthode dite du point par point pour les trois types de membrane et pour des ions compensateurs monovalents et divalents. Dans tous les cas la masse d'échangeur étant maintenue constante, on a fait varier la concentration

de la solution d'équilibrage. Le pH et la masse de l'échangeur d'ions sont mesurés lorsque l'équilibre est atteint, ce qui nécessite environ deux semaines.

*Ion compensateur monovalent.* — Au point de demi-neutralisation la relation (2) se réduit à l'expression suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}_a\,\text{K}_s + \log \frac{|\overline{\text{X}}|}{2.\text{M}_0^*}. \tag{3}$$

Les expériences ont été réalisées avec l'ion potassium $K^+$ et les trois membranes dont nous disposions. En supposant que le produit de la constante d'acidité $K_a$ par le coefficient

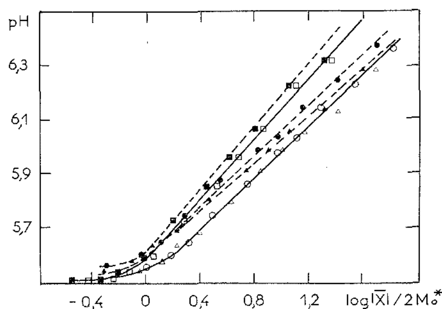



Fig. 1

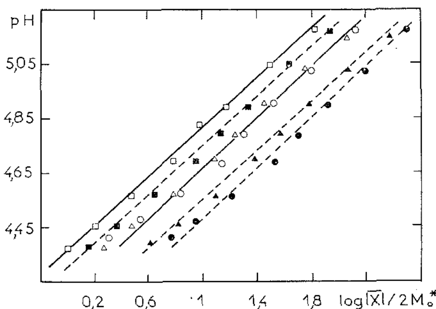



Fig. 2

Fig. 1. — Vérification de la relation (3).

Modèle homogène :

● ($M_1$) pente = 1,10; ▲ ($M_2$) pente = 1,18; ■ ($M_3$) pente = 0,89.

Modèle hétérogène :

○ ($M_1$) pente = 1,06; △ ($M_2$) pente = 1,06; □ ($M_3$) pente = 0,89.

Fig. 2. — Vérification de la relation (4).

Modèle homogène :

● ($M_1$) pente = 0,46; ▲ ($M_2$) pente = 0,46; ■ ($M_3$) pente = 0,46.

Modèle hétérogène :

○ ($M_1$) pente = 0,45; △ ($M_2$) pente = 0,45; □ ($M_3$) pente = 0,46.

de sélectivité $K_s$ varie faiblement dans le domaine étudié, le pH mesuré dans la solution d'équilibrage doit varier comme le log $|\overline{\text{X}}|/2\,\text{M}_0^*$ (*fig.* 1).

Dans tous les cas et pour des modèles homogènes et hétérogènes les courbes obtenues sont des droites dont les pentes sont comprises entre 0,89 et 1,10. Ce résultat confirme les hypothèses émises lors de la démonstration de la relation d'échange.

*Ion compensateur divalent.* — Au point de demi-neutralisation, pour un ion compensateur divalent tel que l'ion baryum, le pH doit vérifier la relation

$$\text{pH} = 2\,\text{pK}_a + \text{pK}_s + \frac{1}{2}\log\frac{|\overline{\text{X}}|}{4\,\text{M}_0^*}. \tag{4}$$

La vérification expérimentale de cette relation en émettant la même hypothèse que pour l'ion compensateur monovalent est représenté sur la figure 2. Elle conduit dans tous les cas à des droites dont les pentes sont comprises entre 0,45 et 0,46.

CONCLUSIONS. — Les résultats expérimentaux obtenus avec l'ion potassium et l'ion baryum montrent que la formule dont nous avons entrepris la démonstration est représentative de la réaction d'échange au point de demi-neutralisation. Les différents effets négligés tels que les variations des constantes apparentes d'acidité et de sélectivité, l'effet Donnan se compensent donc lorsque la force ionique de la solution d'équilibrage varie.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) B. AUCLAIR, A. KERGREIS et M. GUILLOU, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 323.
(2) B. AUCLAIR, A. KERGREIS et M. GUILLOU, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 401.

*Laboratoire d'Énergétique*
*et d'Électrochimie des Matériaux,*
*Université de Paris Val-de-Marne,*
*avenue du Général-de-Gaulle,*
94000 *Créteil*
et
*Laboratoire de Génie chimique,*
*Institut universitaire de Technologie,*
*Université de Dakar,*
B. P. n° 5085,
*Dakar-Fann, Sénégal.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse directe de composés d'insertion du strontium dans le graphite.* Note (*) de MM. **Daniel Guérard** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

Des composés d'insertion du strontium dans le graphite ont été préparés par synthèse directe. Le composé du premier stade $SrC_6$, jaune paille a été préparé à l'état pur.

La maille hexagonale de paramètres $a = 4{,}316 \pm 0{,}002$ Å et $c = 9{,}88 \pm 0{,}02$ Å appartient, comme celle de $BaC_6$, au groupe spatial $P\,6_{3/m}\,m\,c$ avec 2 atomes de strontium en *b* et 12 atomes de carbone en *i*.

L'insertion du calcium et du samarium a été également obtenue.

La préparation et l'étude structurale appliquées au système graphite-baryum ont été décrites dans une précédente Note [1]. Elles ont été étendues au système graphite-strontium.

Des composés des stades 1 à 6 ont été identifiés dans des mélanges de phases contenant en outre du carbure $SrC_2$.

Jusqu'à présent, seul le composé le plus riche en métal, $SrC_6$, du premier stade, a été isolé. Sa coloration jaune paille rappelle celle de $LiC_6$.

L'étude des raies 001 sur des échantillons orientés préparés à partir de graphite pyrolytique (PGCCL commercialisé par la société « Le Carbone Lorraine ») permet de déterminer la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ : $I_c = 4{,}94 \pm 0{,}01$ Å.

Les réflexions $h\,k\,0$ ont été étudiées sur des échantillons monocristallins préparés à partir de cristaux uniques de graphite de Norvège [2] selon une méthode décrite par ailleurs [3].

Elles correspondent à une maille hexagonale de paramètre $a = 4{,}316 \pm 0{,}002$ Å. Leur facteur de multiplicité, ainsi que le décalage angulaire entre elles permettent une indexation sûre.

Les intensités expérimentales s'accordent avec celles qu'on peut calculer pour une maille appartenant au groupe spatial $P\,6_{3/m}\,m\,c$ de paramètres $a = 4{,}316$ Å, $c = 9{,}88$ Å soit le double de la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$. Les 2 atomes de strontium sont en *b*, les 12 atomes de carbone en *i*.

La valeur du paramètre *a* correspond à une dilatation du réseau graphitique (environ 1 %), légèrement supérieure à celle mesurée sur $BaC_6$.

Les composés de stade *n* supérieur à 1 n'ont pas été préparés à l'état pur. Seule la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ a pu être déterminée.

TABLEAU

*Périodes d'identité selon l'axe $\vec{c}$*

| Stade | $I_c$ (Å) Calculée | $I_c$ (Å) Expérimentale |
|---|---|---|
| 2 | 8,29 | 8,34 |
| 3 | 11,64 | 11,70 |
| 4 | 14,99 | 15,01 |
| 5 | 18,34 | 18,25 |
| 6 | 21,69 | 21,53 |

Le tableau ci-avant montre que les écartements entre feuillets graphitiques conservent sensiblement leur valeur propre de 3,35 Å dans ces divers composés d'insertion.

Le calcium et le samarium s'insèrent également dans le graphite.

La structure des phases les plus riches en métal (non encore préparées à l'état pur) correspond à la composition $MC_6$.

Le composé $CaC_6$ a pour paramètres $a = 4,30$ Å, $I_c = 4,60$ Å environ.

$SmC_6$ appartient vraisemblablement au groupe d'espace $P\,6_{3/m}\,m\,c$ avec 2 atomes de samarium en $d$, 12 atomes de carbone en $i$. Les paramètres sont $a = 4,31$ Å, $c = 4,94$ Å.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

(1) D. Guerard et A. Herold, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 455.
(2) J. Touret, *Norges Geol. Unders*, 257, 1968, p. 10.
(3) D. Guerard, M. Lelaurain et A. Herold, *Soc. Fr. Miner. Bull. Cristallogr.* (à paraître).

*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
*Université de Nancy,*
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et étude spectrale du polystyryl-baryum en milieu de tétrahydrofuranne.* Note (*) de M. **Claude Mathis**, Mme **Lydia Christmann-Lamande**, MM. **Richard Nuffer** et M. **Bernard François**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de petits polystyryl-baryum en milieu THF est décrite. Un abaissement de température ou l'addition d'agents solvatants provoquent un déplacement hypsochrome inhabituel de la longueur d'onde de leur maximum d'absorption ($\lambda_{max}$ = 359 nm à 25°C).

1. Si de nombreuses études ont été consacrées à la polymérisation anionique du styrène en présence de cations alcalins, aucune n'a abordé l'influence de cations alcalino-terreux sur cette polymérisation.

Nous détaillons ici un travail préliminaire concernant la préparation et l'étude de petits polystyryl-baryum.

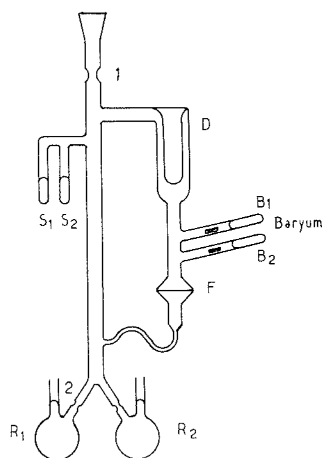



Fig. 1. — Schéma de l'appareil utilisé pour la préparation de petits polystyryl-baryum.

PRÉPARATION DE POLYSTYRYL-BARYUM. — Ces petits polystyryl-baryum (Ps-Ba) ont été obtenus selon deux processus différents :

1° Un oligomère de l'α-méthylstyrène associé à un contre-ion baryum a été préparé par réaction de l'α-méthylstyrène sur du baryum divisé [1]. Ces oligomères servent ensuite à amorcer la polymérisation de styrène. Une étude cinétique complète de la phase de propagation de cette polymérisation est publiée par ailleurs [[2], [3]]. Cette méthode présente deux inconvénients : d'une part, la réaction de l'α-méthylstyrène sur le métal n'est pas quantitative et il faut éliminer le monomère résiduel, et d'autre part, cette réaction conduit à de nombreux produits secondaires.

Ceci nous conduit à utiliser la méthode suivante :

2° Une solution diluée de styrène dans le tétrahydrofuranne (THF) est mise en contact avec du baryum divisé dans un appareil dérivé de celui qui a été publié par Szwarc pour la préparation d'oligomères vivants du styrène avec les métaux alcalins ([4]). Cet appareil est représenté sur la figure 1.

Après avoir introduit le solvant par distillation, nous scellons en 1 et nous cassons l'ampoule de baryum $B_1$, puis celle de styrène $S_1$. La présence du doigt froid D provoque un recyclage continu du THF qui entraîne au passage une faible quantité de vapeurs de styrène. Cette solution diluée réagit au contact du métal retenu sur le filtre F et une solution rouge caractéristique des carbanions polystyryle filtre jusqu'au ballon $R_1$.

Deux préparations sont faites successivement, la première servant uniquement au lavage des parois de l'appareil.

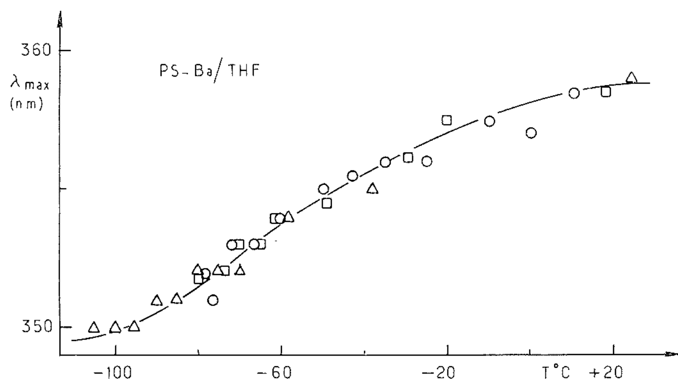



Fig. 2. — Influence de la température sur la longueur d'onde du maximum d'absorption du polystyryl-baryum dans le THF.

2. Caractérisation spectrale du polystyryl-baryum dicarbanionique. — La figure 3 représente la bande d'absorption du $PS^{=} Ba^{++}$ à 25°C. Le maximum d'absorption est situé à 359 nm. Nous avons vérifié que, dans un domaine allant de $10^{-5}$ à $5.10^{-3}$ mole/l, ce $\lambda_{max}$ ne dépend pas de la concentration en carbanions. Il dépend par contre de la température (*fig.* 2). En effet $\lambda_{max}$ passe de 359 nm à 25°C à 350 nm à −100°C.

Deux points remarquables apparaissent dans ces données expérimentales :

. la valeur du maximum à 25°C, de 359 nm, est en effet inattendue. La paire d'ions polystyryl-cation alcalin, présentent une bande d'absorption comprise entre 337 et 343 nm ([4]), selon le cation, et le carbanion polystyryle libre a un maximum d'absorption voisin de 350 nm. Ces valeurs correspondent bien au fait démontré dans la théorie de McClelland ([5]), que la proximité d'un cation augmente la fréquence du maximum d'absorption du carbanion d'autant plus que la charge de ce cation est forte et que son diamètre est petit. Sur ces bases, on pouvait prévoir, pour la longueur d'onde du maximum d'absorption du polystyryl-baryum, une valeur voisine de 330 nm. La valeur de 359 nm plus élevée même que celle de l'ion libre est donc inhabituelle pour une simple paire d'ions. On pourrait imaginer qu'un pic parasite provenant d'une décomposition des carbanions déplace $\lambda_{max}$ vers les grandes longueurs d'onde. Toutefois, cette valeur de 359 nm est reproductible et a été enregistrée pour de nombreux échantillons préparés selon les deux méthodes exposées précédemment.

Par ailleurs, l'évolution inhabituelle et réversible du $\lambda_{max}$ en fonction de la température est à signaler. Généralement un abaissement de la température provoque un léger déplacement bathochrome du maximum d'absorption des carbanions dans le THF. D'une part, l'augmentation de la constante diélectrique du THF aux basses températures tend à augmenter la distance entre l'anion et le cation, et donc à rapprocher le $\lambda_{max}$ de la paire d'ions du $\lambda_{max}$ de l'ion libre, d'autre part, la formation éventuelle de paires d'ions séparés

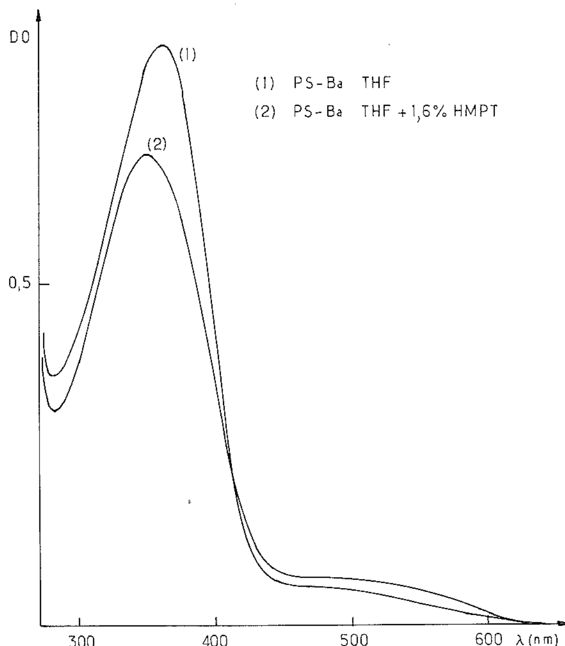



Fig. 3. — Influence de l'addition d'HMPT sur la longueur du maximum d'absorption du polystyryl-baryum dans le THF.

par le solvant accentue ce phénomène. Le déplacement hypsochrome du maximum d'absorption quand la température diminue semble donc être un phénomène original caractéristique des paires d'ions $PS^{-+} Ba^{+} PS^{-}$.

Il nous paraît nécessaire de faire intervenir l'existence d'interactions entre carbanions pour expliquer l'augmentation de la délocalisation électronique responsable de la dérive de la longueur d'onde. Ces interactions pourraient intervenir dans le cas d'une paire des carbanions liés au même cation, ou provenir d'un empilement compact des sites actifs sous forme d'agrégats de degré plus ou moins élevé. L'invariance observée du $\lambda_{max}$ en fonction de la concentration implique que ces interactions existent de façon importante jusqu'à des concentrations inférieures à $10^{-5}$ mole/l.

3. Influence de l'addition d'agents solvatants. — Si l'on additionne à une solution de PsBA dans le THF de petites quantités d'un agent de solvatation puissant, tel que le HMPT ou le cryptate 2-2-2, on observe une variation rapide du spectre d'absorption, le maximum passant de 359 à environ 350 nm (*fig.* 3).

De façon générale, ces résultats montrent que les espèces anioniques présentes dans les solutions de PSBa dans le THF, se transforment en paires d'ions séparés par le solvant, en présence de HMPT ou de cryptate. Comme dans le cas des cations alcalins, ces espèces solvatées sont très instables à température ordinaire.

La constatation la plus remarquable est que le sens de la dérive du maximum d'absorption au moment de la solvatation est inverse de celui qui est généralement constaté avec les cations monovalents. En effet, le passage d'une paire d'ions en contact à une paire d'ions séparés par le solvant se traduit habituellement par une augmentation de la longueur d'onde d'absorption du carbanion, qui correspond à une augmentation de la distance anion-cation.

Le déplacement vers les faibles longueurs d'onde que nous observons signifie donc que la solvatation supprime les interactions responsables de la longueur d'onde exceptionnellement élevée observée à température ordinaire dans le THF.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) L. Christmann-Lamande, R. Nueeer et B. François, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1145.

(2) C. Mathis, L. Christmann-Lamande et B. François, *Makromol. Chem.* (à paraître).

(3) C. Mathis, L. Christmann-Lamande et B. François, *IUPAC*, Madrid, 1974 Vol. 1, n° 3.3, p. 145.

(4) M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes*, Interscience Publishers, New York, 1968.

(5) B. J. McClelland, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1458.

*Centre de Recherches*
*sur les Macromolécules,*
*C. N. R. S.,*
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des réactions de trois halogénométhanes sur platine-alumine et sur alumine.* Note (*) de MM. **René Badre**, **Gérard Février**, **Pierre Mignon** et **Jean-Louis Vernet**, transmise par M. Max Mousseron.

Dans des conditions expérimentales définies, les réactions de $CF_2Cl_2$, $CFCl_3$ et $CF_2Br_2$ dilués dans de l'azote sec, de l'air sec, de l'air saturé de vapeur d'eau ou de l'air contenant un certain pourcentage d'hydrogène avec un catalyseur d'oxydation au platine déposé sur alumine ou avec l'alumine seule, ont été étudiées en lit fixe traversé. On a mis en évidence d'une part la décomposition de ces halogénométhanes en $CO_2$ et d'autre part une halogénation de l'alumine qui entraîne suivant l'absence ou la présence d'eau, la production de composés transhalogénés ou d'hydracides. La formation de composés réactionnels intermédiaires est proposée.

Les réactions entre le difluorodichlorométhane et certains oxydes des terres rares, des métaux et un alliage ferrosilicium 50-50 % ont déjà été étudiées en tube scellé entre 300 et 500° pendant 2 h par M. Chaigneau et coll. [(1), (2), (3)]. Les résultats qui sont exposés dans cette Note sont relatifs aux réactions sur platine-alumine (catalyseur « OXRL » 36-01 « Oxy-France ») et sur alumine disposés en lit fixe traversé dans un tube en verre, lui-même placé dans un four tubulaire dont la température est régulée à ± 2°C.

Nos expériences concernant le dichlorodifluorométhane ont été réalisées en diluant ce gaz à la concentration de 1 % successivement dans l'azote sec, l'air sec, l'air saturé de vapeur d'eau et l'air contenant 2 à 4 % d'hydrogène; le trichlorofluorométhane et le difluorodibromométhane ont été étudiés à la concentration de 1 % dans l'azote sec.

Dans les gaz effluents on a mis en évidence, suivant les conditions expérimentales, $CF_2Cl_2$, $CF_3Cl$, $CFCl_3$, $CCl_4$, CO et $CO_2$ ainsi que de l'eau et des hydracides. L'identification des composés carbonés a été réalisée par chromatographie en phase vapeur par la méthode de l'étalonnage interne, les pourcentages respectifs ont été déterminés en tenant compte des coefficients de réponse relatifs et sont exprimés par rapport à la phase gazeuse sortante totale.

Les résultats expérimentaux obtenus par passage de $CF_2Cl_2$ sur l'alumine platinée, à 310°C, après 300 mn de fonctionnement sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

| $CF_2Cl_2$ dilué dans | Azote sec | Air sec | Air humide | Air sec + $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| % $CF_2Cl_2$ | 30,6 | 30,8 | 91 | 71 |
| % $CF_3Cl$ | 31,6 | 32,2 | moins de 1 | moins de 1 |
| % $CFCl_3$ | 11,0 | 9,5 | – | – |
| % $CCl_4$ | 15,3 | 18 | – | – |
| % $CO_2$ | 11,5 | 9,5 | 7 | 29 |
| $COCl_2$ | traces | traces | – | – |

Les deux premiers essais dans l'azote et l'air secs montrent que le dichlorodifluorométhane se décompose partiellement puisqu'il y a formation de $CO_2$ et que cette décomposition s'accompagne de réactions d'échange d'halogènes puisqu'on observe la présence de $CF_3Cl$, $CFCl_3$ et $CCl_4$ en proportions importantes. Ces essais mettent également en évidence que l'influence de l'oxygène de l'air est nulle. La présence de vapeur d'eau inhibe très fortement la décomposition de $CF_2Cl_2$, dans ce cas la fraction décomposée l'est intégralement en $CO_2$, il y a disparition totale des composés qui possèdent plus de chlore que le produit de départ, et seule subsiste une très faible proportion de $CF_3Cl$ plus riche

d'un fluor que le dichlorodifluorométhane. Les gaz effluents et l'eau recueillis présentent une réactivité très fortement acide. On observe un résultat analogue, quoique moins accentué, si l'halogénométhane est dilué dans l'air sec contenant de l'hydrogène.

Pour mettre en évidence le rôle respectif joué dans les réactions précédentes par le platine et son support, nous avons étudié la réaction de $CF_2Cl_2$ sur l'alumine pure. Dans des conditions expérimentales identiques aux précédentes, on observe la formation des mêmes composés dans des proportions très sensiblement comparables, et cela aussi bien à 310 qu'à 290°C. Les résultats obtenus lorsque $CF_2Cl_2$ est dilué dans l'azote ou dans l'air secs sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

| $CF_2Cl_2$ sur $Al_2O_3$ | A 290°C | A 310°C | Sur $Pt/Al_2O_3$ à 290°C |
|---|---|---|---|
| % $CFC_2I_2$ | 65 | 29,2 | 59,5 |
| % $CF_3Cl$ | 10,2 | 30,1 | 12,9 |
| % $CFCl_3$ | 6,7 | 10,5 | 5,6 |
| % $CCl_4$ | 14,6 | 14,6 | 14,6 |
| % $CO_2$ | 3,5 | 15,6 | 7,3 |
| $COCl_2$ | traces | traces | traces |

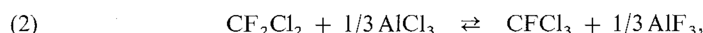
Si on ajoute de l'hydrogène au mélange gazeux passant sur de l'alumine pure, cette addition n'apporte dans ce cas aucun changement à la composition des gaz effluents. Le platine n'intervient donc pas dans ce type de réactions, d'ailleurs on n'observe aucune décomposition du dichlorodifluorométhane par passage sur fil de platine décapé ou sur platine platiné.

La formation d'anhydride carbonique est interprétée par l'équation (1) avec formation de chlorure et de fluorure d'aluminium.

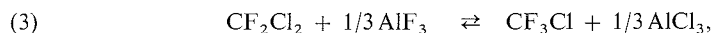


$$(1) \qquad 3\,CF_2Cl_2 + 2\,Al_2O_3 \rightarrow 3\,CO_2 + 2\,AlCl_3 + 2\,AlF_3.$$

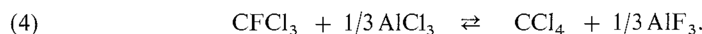
La formation des composés de transhalogénation peut être interprétée par des réactions d'échange d'halogènes avec les halogénures d'aluminium formés dans la réaction (1). Des réactions de ce type ont d'ailleurs été rapportées par différents auteurs [([4]), ([5]), ([6])] et certaines ont donné lieu à des applications industrielles.



$$(2) \qquad CF_2Cl_2 + 1/3\,AlCl_3 \rightleftarrows CFCl_3 + 1/3\,AlF_3,$$



$$(3) \qquad CF_2Cl_2 + 1/3\,AlF_3 \rightleftarrows CF_3Cl + 1/3\,AlCl_3,$$



$$(4) \qquad CFCl_3 + 1/3\,AlCl_3 \rightleftarrows CCl_4 + 1/3\,AlF_3.$$

Le bilan matière calculé pour le carbone est très satisfaisant, ce qui vérifie que tous les produits carbonés ont bien été mis en évidence et analysés. L'étude du bilan matière en chlore et en fluor permet d'évaluer par différence les quantités d'halogènes liés avec l'alumine à chaque instant; la quantité de fluor est supérieure à celle de chlore, toutes les deux décroissent avec le temps, et, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, le fluor déplace le chlore de ses liaisons avec l'aluminium : ainsi à 310°C, après 300 mn de fonctionnement, il y a davantage de produits chlorés dans les gaz effluents que ce qu'il en est contenu dans l'halogénométhane entrant; à 290°C, les mêmes phénomènes sont observés mais ils correspondent à un moindre état d'avancement des réactions envisagées. L'influence de la vapeur d'eau — introduite directement ou bien provenant de l'oxyda-

tion de l'hydrogène sur le platine — peut s'expliquer par une adsorption préférentielle à celle de $CF_2Cl_2$ sur les sites actifs, ce qui rend compte de la faible valeur des taux de conversion dans les essais correspondants, et par une hydrolyse des liaisons Al–X formées ce qui rend compte de la disparition des produits d'échange. La stabilité beaucoup plus grande de la liaison Al–F que la liaison Al–Cl, se traduit par la formation persistante de traces de $CF_3Cl$.

La réaction du trichlorofluorométhane à la concentration de 1,18 % dans l'azote ou l'air sec sur de l'alumine platinée ou de l'alumine pure conduit à 300°, après 200 mn de fonctionnement, à un mélange effluent dont la composition est : $CFCl_3$ : 75 %, $CCl_4$ : 11 %, $CF_2Cl_2$ : 4,4 %, $CF_2Cl$ : 1,1 %, $-CO_2$ : 7,8 %, CO : 0,8 % et des traces de $COCl_2$.

Comparativement au cas précédent, on peut noter le faible taux de décomposition du dérivé halogéné, la formation persistante de monoxyde de carbone, ce qui n'avait pas été mis en évidence avec $CF_2Cl_2$, ainsi que le pourcentage élevé de $CCl_4$, c'est-à-dire de l'halogénométhane plus riche en chlore que le produit de départ. Le bilan matière calculé pour le carbone est également satisfait dans ce cas, l'évolution de ceux en halogènes conduit aux mêmes conclusions que précédemment.

Avec le dibromodifluorométhane, dans des conditions expérimentales analogues, on obtient après 200 mn de fonctionnement un mélange gazeux dont la composition est : $CF_2Br_2$ 7,2 %, $CFBr_3$ : 57 %, CO : 34 %, $CO_2$ : 1,8 %; il y a également formation de brome et de $CBr_4$ qui cristallise dans les tubulures et qu'on ne peut doser, ce qui empêche l'établissement de tout bilan matière. La présence de traces de $COCl_2$ dans les essais effectués avec $CF_2Cl_2$ et $CFCl_3$ dilués dans de l'air sec, la disparition du phosphogène quand on opère en présence de vapeur d'eau, la formation de quantités importantes de monoxyde de carbone avec $CFCl_3$, de CO et $Br_2$ avec $CF_2Br_2$, peuvent s'interpréter par la formation de composés intermédiaires du type COXX' : ainsi dans le cas du dibromodifluorométhane, on peut supposer la production intermédiaire de dibromocarbonyle instable qui se décomposerait en CO et $Br_2$ ; pour les deux autres halogénométhanes le phosgène formé peut — selon des réactions déjà rapportées dans la littérature [7] — soit réagir avec l'alumine pour donner CO et $AlX_3$, (avec X = Cl, F), soit s'hydrolyser en présence d'eau en $CO_2$ et HX, soit encore former avec le platine un complexe volatil.

(*) Séance du 17 février 1975.


[1] D. Barthes, M. Chaigneau et P. Malangeau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1780.
[2] D. Barthes et M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 324.
[3] M. Chaigneau et D. Barthes, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 624.
[4] S. Ogawa et D. Naito, *Japan Appl.*, 70, 123, 26 décembre 1970, p. 854.
[5] E. Cavaterra, V. Fattore et N. Giordano, *J. Of. Cat.*, 8, 1967, p. 137,
[6] A. Scipioni, G. P. Gambaretto et M. Vecchio, *La Chimica e l'Industria*, 50 (10), 1968, p. 1082.
[7] H. Babad et A G. Zeiler, *Chemical Review*, 73 (1), 1973, p. 90.



R. B. et P. M. :
*Centre d'Études et de Recherches techniques sous-marines, Direction des Constructions et Armes navales,*
83100 *Toulon Naval*;

G. F. et J.-L. V. :
*Laboratoire de Chimie appliquée, U. E. R. Sciences et Techniques,*
83130 *La Garde.*

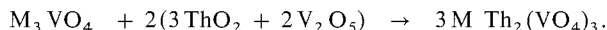
CRISTALLOCHIMIE. — *Cristallochimie des orthovanadates doubles de thorium et d'un élément alcalin ou alcalino-terreux.* Note (*) de M. **Michel Quarton**, présentée par M. Jean Wyart.

Mise en évidence d'orthovanadates doubles de formule $M\,Th_2(VO_4)_3$ avec M = Li, Na, K, Rb, Cs ou $M'Th(VO_4)_2$ avec M' = Ca, Sr, Ba. Avec les ions de rayon inférieur à 1,10 Å ces composés sont de type zircon ($Li^+$, $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$). Pour des rayons ioniques supérieurs un nouveau type monoclinique est mis en évidence pour $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$ tandis qu'avec $Ba^{2+}$ le composé est isotype de la monazite.

L'orthovanadate de thorium $Th_3(VO_4)_4$ a été signalé par G. Le Flemm et coll. ([1]). La structure de type zircon lacunaire de ce composé ($a = 7{,}247 \pm 0{,}002$ Å, $c = 6{,}459 \pm 0{,}003$ Å ; $I\,4_1/a\,m\,d$) permet d'envisager l'occupation progressive des lacunes par des éléments alcalins M ou alcalino-terreux M′ se substituant au thorium. Des phases de ce type ont été obtenues avec le sodium ([2]), le strontium et le baryum ([3]). Nous avons donc recherché systématiquement les orthovanadates doubles afin de préciser leurs données cristallographiques.

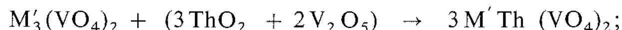
L'obtention de $Th_3(VO_4)_4$ étant peu aisée nous avons utilisé le mélange stœchiométrique ($3\,ThO_2 + 2\,V_2O_5$). Deux modes de préparation ont été retenus :

— par synthèse à partir de l'orthovanadate de l'élément M ou M′ :



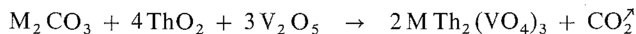
$$M_3VO_4 + 2(3\,ThO_2 + 2\,V_2O_5) \rightarrow 3\,M\,Th_2(VO_4)_3.$$

ou



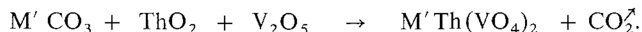
$$M'_3(VO_4)_2 + (3\,ThO_2 + 2\,V_2O_5) \rightarrow 3\,M'Th\,(VO_4)_2;$$

par synthèse directe à partir des carbonates ou des oxydes selon les réactions :



$$M_2CO_3 + 4\,ThO_2 + 3\,V_2O_5 \rightarrow 2\,M\,Th_2(VO_4)_3 + CO_2\nearrow$$

ou



$$M'\,CO_3 + ThO_2 + V_2O_5 \rightarrow M'Th(VO_4)_2 + CO_2\nearrow.$$

La réaction est effectuée à l'air en nacelle de platine. Quel que soit le rapport Th/M ou Th/M′, l'analyse radiocristallographique des produits obtenus ne met en évidence qu'une seule phase dans chaque système.

Les paramètres des différentes mailles élémentaires ont été affinés selon la méthode des moindres carrés en utilisant la longueur d'onde de la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre. Les densités sont mesurées à l'aide d'un pycnomètre, à 24°C, dans le xylène. L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé dans le tableau ci-joint.

Il apparaît que seuls les composés avec Li, Na, Ca et Sr sont de type zircon, isotypes des vanadates de lanthanides ([4]); on peut donc les formuler $M_{1/3}\,Th_{2/3}\,VO_4$ ou $M'_{1/2}\,Th_{1/2}\,VO_4$. Dans ces quatre systèmes nous obtenons, par des recuits prolongés entre 700 et 1 000°C et pour des rapports $Th/M \geqq 2$ ou $Th/M' \geqq 1$, une solution solide $M_{x/3}\,Th_{(9-x)/12}\,VO_4$ ou $M'_{x/2}\,Th_{(3-x)/4}\,VO_4$ ($0 \leqq x \leqq 1$) dont les paramètres évoluent régulièrement jusqu'à ceux de $Th_{3/4}\,VO_4$. En dépit de longs recuits à différentes températures il n'a pas été possible, pour aucune de ces phases, d'observer les raies de surstructure d'une éventuelle forme ordonnée.

TABLEAU

| Composé | Temps (h) et température de réaction (°C) | Couleur | Groupe spatial | Paramètres de la maille élémentaire | Densité mesurée (±0,05) | Z | Densité calculée |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_{1/3}Th_{2/3}VO_4$.. | 20<br>600 | Jaune clair | $I\,4_1/a\,m\,d$ | $a = 7,261 \pm 0,001$ Å<br>$c = 6,462 \pm 0,002$ Å<br>$V = 340,7 \pm 0,2$ Å$^3$ | 5,30 | 4 | 5,301 |
| $Na_{1/3}Th_{2/3}VO_4$.. | 20<br>700 | marron jaune | $I\,4_1/a\,m\,d$ | $a = 7,294 \pm 0,001$ Å<br>$c = 6,489 \pm 0,002$ Å<br>$V = 345,2 \pm 0,2$ Å$^3$ | 5,31 | 4 | 5,335 |
| $KTh_2(VO_4)_3$ ... | 25<br>600 | marron clair | $C\,c$ ou $C\,2/c$ | $a = 18,56 \pm 0,01$ Å<br>$b = 7,157 \pm 0,004$ Å<br>$c = 8,077 \pm 0,007$ Å<br>$\beta = 101°3' \pm 5'$<br>$V = 1\,053 \pm 2$ Å$^3$ | 5,38 | 4 | 5,348 |
| $RbTh_2(VO_4)_3$... | 25<br>800 | marron orangé | $C\,c$ ou $C\,2/c$ | $a = 18,662 \pm 0,004$ Å<br>$b = 7,183 \pm 0,002$ Å<br>$c = 8,096 \pm 0,002$ Å<br>$\beta = 101°38' \pm 1'$<br>$V = 1\,062,9 \pm 0,7$ Å$^3$ | 5,57 | 4 | 5,588 |
| $CsTh_2(VO_4)_3$... | 80<br>450 | jaune | $C\,c$ ou $C\,2/c$ | $a = 18,778 \pm 0,009$ Å<br>$b = 7,217 \pm 0,005$ Å<br>$c = 8,144 \pm 0,004$ Å<br>$\beta = 102°14' \pm 4'$<br>$V = 1\,078 \pm 1$ Å$^3$ | 5,76 | 4 | 5,799 |
| $Ca_{1/2}Th_{1/2}VO_4$.. | 90<br>950 | crème | $I\,4_1/a\,m\,d$ | $a = 7,274 \pm 0,001$ Å<br>$c = 6,453 \pm 0,002$ Å<br>$V = 341,4 \pm 0,2$ Å$^3$ | 4,85 | 4 | 4,883 |
| $Sr_{1/2}Th_{1/2}VO_4$... | 15<br>800 | jaune pâle | $I\,4_1/a\,m\,d$ | $a = 7,403 \pm 0,001$ Å<br>$c = 6,548 \pm 0,001$ Å<br>$V = 358,9 \pm 0,2$ Å$^3$ | 5,10 | 4 | 5,085 |
| $Ba_{1/2}Th_{1/2}VO_4$.. | 25<br>800 | blanc crème | $P\,2_1/n$ | $a = 7,128 \pm 0,002$ Å<br>$b = 7,369 \pm 0,002$ Å<br>$c = 6,910 \pm 0,002$ Å<br>$\beta = 104°44' \pm 2'$<br>$V = 351,0 \pm 0,3$ Å$^3$ | 5,67 | 4 | 5,670 |

Ces phases résultent donc d'une substitution isomorphe compensée ou lacunaire au sein des orthovanadates de terres rares :

$$12\,Ln^{3+} = (4x)\,M^{+} + (9-x)\,Th^{4+} + 3(1-x)\,\square$$

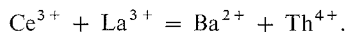
et

$$4\,Ln^{3+} = (2x)\,M'^{2+} + (3-x)\,Th^{4+} + (1-x)\,\square.$$

Les spectres des phases $K\,Th_2(VO_4)_3$, $Rb\,Th_2(VO_4)_3$ et $Cs\,Th_2(VO_4)_3$ sont comparables à ceux d'orthophosphates doubles [(5), (6)]. L'étude par diffraction des rayons X de monocristaux de $K\,Th_2(VO_4)_3$, isolés après fusion, a permis d'en déterminer les caractéristiques cristallographiques. Elles sont identiques à celles d'orthoarséniates doubles

obtenus plus récemment [7] et permettent d'affirmer que le motif élémentaire indépendant est bien ici $MTh_2(VO_4)_3$ et non pas $M_{1/3}Th_{2/3}VO_4$. Ce nouveau type cristallographique apparaît donc important puisque déjà huit composés connus s'y rattachent.

Le composé $BaTh(VO_4)_2$ est isotype de la monazite (Ce, La) $PO_4$ [8]. Sa substitution compensée est alors :



$$Ce^{3+} + La^{3+} = Ba^{2+} + Th^{4+}.$$

Les paramètres sont voisins de ceux de $ZrSiO_4$; donc cette structure doit être obtenue par déformation monoclinique de la structure zircon. Ici cette déformation est la conséquence de l'insertion de l'ion $Ba^{2+}$ de rayon ionique élevé (1,34 Å).

Les résultats de ce travail permettent d'envisager une systématique cristallographique en fonction du rayon ionique. Ainsi pour des rayons de $M^+$ ou $M'^{2+}$ inférieurs à 1,10 Å nous obtenons une phase type zircon. Pour des rayons ioniques supérieurs, un nouveau type cristallographique monoclinique est mis en évidence pour $M^+$ tandis qu'avec $M'^{2+}$ le composé est isotype de la monazite.

(*) Séance du 3 février 1975.


(1) G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Rev. Htes Temp. et Réf.*, 1, 1964, p. 149.
(2) G. Le Flem, A. Hardy et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1663.
(3) H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 334, 1965, p. 261.
(4) W. O. Milligan et L. W. Vernon, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 145.
(5) P. W. Ranby et D. Y. Hobbs, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 280.
(6) W. F. Schmid et R. W. Mooney, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 668.
(7) W. Freundlich, A. Erb et M. Pagès, *Rev. Chim. Min.*, 11, 1974, p. 598.
(8) M. K. Carron, C. R. Naeser, H. J. Rose et F. A. Hildebrand, *U. S. Géol. Survey Bull.*, 1036 N, 1958, p. 253.



*E. R. A. n° 9; C. N. R. S.,*
*Laboratoire de Chimie minérale,*
*Université Pierre et Marie-Curie,*
Tour 44, 4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale de l'acide méthylène bis.* (N-*pyrrolidone*-2, *carboxylique*-5) *type DL*. Note (*) de MM. **François Baert**, **Michel Lobry** et **Vincent Warin**, présentée par M. Jean Wyart.

L'acide méthylène bis (N-pyrrolidone-2, carboxylique 5) de type DL, solvaté par l'acide acétique cristallise dans le groupe P *b c n*.

La détermination de la structure atomique par diffraction X a été effectuée par application des méthodes directes.

A la suite de l'étude de l'acide méthylène bis (N-pyrrolidone-2, carboxylique 5) type méso ([1]), il nous a paru intéressant de déterminer la structure de la forme DL, car ces deux composés conduisent à des polyesters différents ([2]).

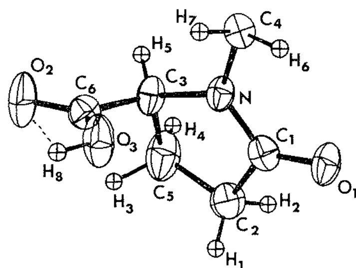



Fig. 1

La forme de l'acide MBPC type DL cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe P *b c n*. Les paramètres affinés de la maille élémentaire déterminés à partir des clichés de Weissenberg et de cristal tournant sont :

$$a = 17{,}768\ \text{Å},\qquad b = 6{,}802\ \text{Å},\qquad c = 11{,}648\ \text{Å},$$

$$V = 1407{,}75\ \text{Å}^3,\qquad Z = 4.$$

TABLEAU 1

*Acide MBPC Type DL*

*Coordonnées* (.10⁴), *coefficients d'agitation thermique anisotropes* (.10⁴)

| | $x$ | $y$ | $z$ | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_4$ | 0 | 1 303 | 2 500 | 31 | 86 | 47 | 0 | −3 | 0 |
| $O_1$ | 1 515 | 2 142 | 1 176 | 48 | 186 | 44 | − 3 | 7 | −29 |
| $C_1$ | 1 401 | 2 915 | 2 132 | 34 | 106 | 30 | 8 | −5 | 5 |
| $C_2$ | 1 987 | 4 355 | 2 706 | 36 | 199 | 65 | − 5 | −1 | −33 |
| $C_5$ | 1 469 | 5 129 | 3 739 | 71 | 234 | 62 | −33 | 6 | −29 |
| N | 712 | 2 541 | 2 805 | 32 | 130 | 39 | − 8 | 3 | − 7 |
| $C_3$ | 738 | 3 613 | 3 905 | 42 | 102 | 39 | − 6 | 4 | −16 |
| $C_6$ | 910 | 2 206 | 4 902 | 30 | 142 | 52 | − 3 | 0 | −13 |
| $O_2$ | 766 | 2 744 | 5 885 | 82 | 264 | 38 | 20 | 7 | −15 |
| $O_3$ | 1 202 | 499 | 4 625 | 73 | 192 | 45 | 59 | 0 | 6 |

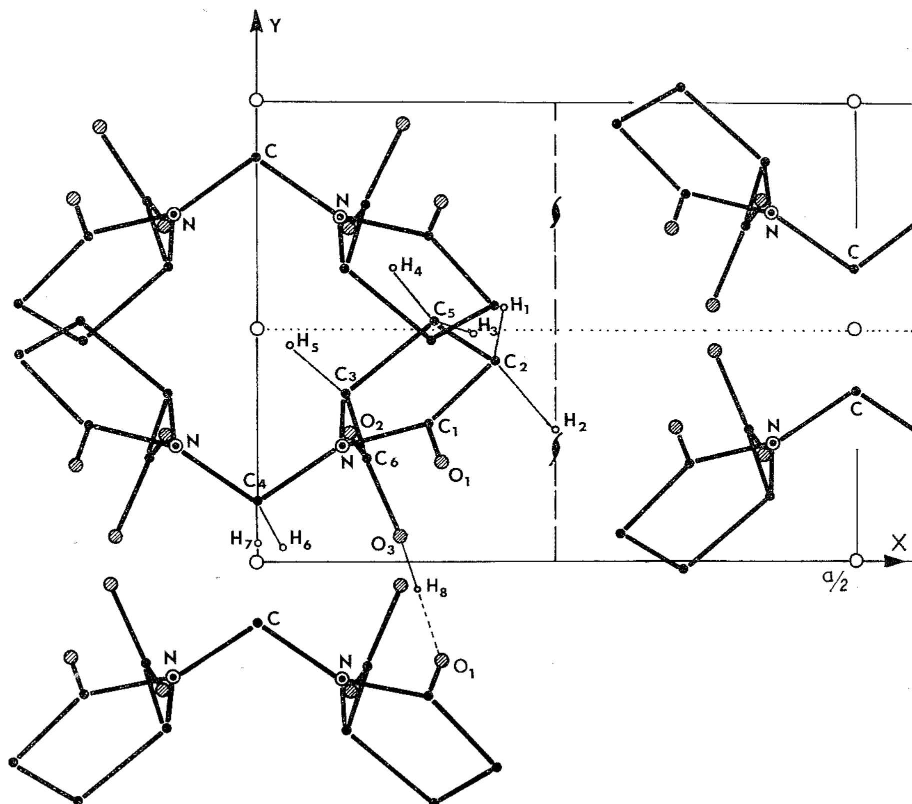



Fig. 2

Les intensités diffractées ont été enregistrées photographiquement sur chambre de Weissenberg et mesurées à l'aide d'un microdensitomètre. Compte tenu de la symétrie, 714 réflexions sont mesurées correctement.

TABLEAU II

*Distances interatomiques* (en Å)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_4-N$ | 1,448 | $C_2-C_5$ | 1,548 |
| $N-C_1$ | 1,364 | $C_5-C_3$ | 1,557 |
| $N-C_3$ | 1,475 | $C_1-O_1$ | 1,244 |
| $C_1-C_2$ | 1,504 | $C_3-C_6$ | 1,528 |
| $C_6-O_2$ | 1,223 | $C_6-O_3$ | 1,289 |

*Angles en degrés*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_4NC_1$ | 125,8 | $O_1C_1C_2$ | 125,8 |
| $C_4NC_3$ | 121,5 | $C_1C_2C_5$ | 104,0 |
| $NC_1O_1$ | 123,4 | $C_2C_5C_3$ | 105,2 |
| $NC_3C_6$ | 110,8 | $C_3NC_1$ | 112,6 |
| $NC_3C_5$ | 103,9 | $C_5C_3C_6$ | 112,2 |
| $NC_1C_2$ | 110,8 | $C_3C_6O_2$ | 119,3 |
| $O_2C_6O_3$ | 124,7 | $C_3C_6O_3$ | 115,9 |

La structure a été déterminée par le programme Multan; pour les séquences possibles les sections de Fourier ont été calculées, et l'une d'elles a donné la molécule dans son ensemble, notamment la position spéciale de l'atome $C_4$, situé sur l'axe d'ordre 2 parallèle à $y$.

L'affinement a été réalisé sur les 714 réflexions par moindres carrés à l'aide du programme Rafmol de Valino, suivi du programme Ranali (affinement des coordonnées des atomes considérés comme indépendants en tenant compte des coefficients d'agitation thermique anisotropes).

Deux séries différence à partir des F observés et F calculés nous ont permis d'identifier les atomes d'hydrogène.

TABLEAU III

*Coordonnées des atomes d'hydrogène* (.$10^4$) (en Å)

| Atome | $x$ | $y$ | $z$ | Atome | $x$ | $y$ | $z$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_1$.......... | 2 060 | 5 420 | 2 060 | $H_5$.......... | 270 | 4 630 | 4 070 |
| $H_2$.......... | 2 510 | 3 520 | 2 900 | $H_6$.......... | 200 | 300 | 1 900 |
| $H_3$.......... | 1 770 | 4 930 | 4 530 | $H_7$.......... | 10 | 400 | 3 100 |
| $H_4$.......... | 1 130 | 6 360 | 3 610 | $H_8$.......... | 1 300 | −600 | 5 200 |

Un affinement sur l'ensemble des atomes de la maille a donné une valeur de $R = 0{,}08$.

Il est à remarquer la liaison intermoléculaire entre l'oxygène de la fonction amide (C=0) et l'hydrogène de la fonction acide (0−H) (1,58 Å).

La comparaison entre les distances O−H des acides méso (1,33 et 1,06), et DL (1,01) permettrait de conclure à une plus forte association O−H dans le cas du DL.

De plus nous constatons que l'acide méso présente un taux d'occupation supérieur à celui du DL.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) F. Baert, V. Warin et M. Lobry, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 953-955.
(2) B. Houvenaghel, *Thèse*, Lille, 1971.

*Université des Sciences et Techniques de Lille,*
*Équipe de Dynamique des Cristaux moléculaires associée au C. N. R. S.,*
(*E. R. A.* n° 465),
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés physiques des mélanges eau-carbonate d'éthylène à 40°C.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Cabon**, **Maurice L'Her** et **Maurice Le Demezet**, présentée par M. Gaston Charlot.

Afin d'interpréter l'évolution des paramètres de transfert des ions de l'eau (E) à ses mélanges avec le carbonate d'éthylène (CE), nous avons mesuré les principales caractéristiques physiques de ces milieux à 40°C.

L'absence de groupement donneur de proton dans la molécule de carbonate d'éthylène et la faible basicité de sa fonction carbonyle [(1), (2)] ne permettent pas l'existence d'associations fortes par ponts hydrogène au sein du solvant liquide. Cependant, la valeur du facteur de corrélation de Kirkwood ($g = 1{,}43$) et celle des constantes d'association calculées par O. D. Bonner et Si-Joong Kim (3) mettent en évidence un certain degré d'association entre les molécules du solvant. Selon ces auteurs, il y aurait environ huit molécules associées entre elles par des interactions fortes mais non spécifiques, du type dipôle-dipôle, dues au moment dipolaire élevé ($\mu = 4{,}87$) et favorisées par la quasi planéité de la molécule (le plan du groupement $CO_3$ forme un angle de 20° avec la liaison C—C [(4), (5)]. Dans l'eau par contre, solvant fortement structuré, les liaisons intermoléculaires sont des liaisons hydrogène. On doit donc s'attendre à ce que le comportement des mélanges eau-carbonate d'éthylène s'écarte notablement de l'idéalité.

L'eau et le carbonate d'éthylène sont miscibles en toutes proportions à 40 et partiellement à 25°C (pour des fractions molaires en carbonate d'éthylène comprises entre 0 et 0,7) (6). La détermination des principales caractéristiques physiques des mélanges eau-carbonate d'éthylène à 40°C permet d'atteindre les grandeurs molaires d'excès susceptibles d'apporter des indications sur les interactions et les structures privilégiées pouvant exister au sein de ces milieux.

Nous avons représenté dans le tableau I les correspondances entre la fraction molaire (X), la fraction en poids (W) et la fraction en volume (Y) de carbonate d'éthylène dans chaque mélange.

TABLEAU I

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| X.......... | 0 | 0,0025 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,1 |
| W.......... | 0 | 0,0121 | 0,0471 | 0,0908 | 0,2048 | 0,3521 |
| Y.......... | 0 | 0,0083 | 0,0260 | 0,0682 | 0,1588 | 0,2888 |
| $\varepsilon$.......... | 73,4 | 74,5 | 75,4 | 76 | 76,4 | 77 |
| $\varepsilon^{ex}$.......... | 0 | 1 | 1,6 | 1,5 | 0,5 | − 0,9 |
| X.......... | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 |
| W.......... | 0,5501 | 0,677 | 0,7653 | 0,88 | 0,9514 | 1 |
| Y.......... | 0,4804 | 0,6138 | 0,7120 | 0,8473 | 0,9357 | 1 |
| $\varepsilon$.......... | 78,2 | 79,2 | 80,3 | 83,1 | 86,1 | 89,1 |
| $\varepsilon^{ex}$.......... | − 2,7 | − 3,7 | − 4,2 | − 3,5 | − 1,9 | 0 |

Les constantes diélectriques des mélanges ont été mesurées à l'aide d'un appareil « multi-dekameter D. K. 06. W. T. W. », à la fréquence de 1,5 MHz (tableau I). Lors des mesures de densité ($d$) (pycnomètre d'Ostwald) et de viscosité ($\eta$) (viscosimètre de type Ubbelhode), le bain thermostatique a été maintenu à ($40{,}00 \pm 0{,}01$°C). Les valeurs obtenues ainsi que celles des indices de réfraction correspondantes sont réunies dans le tableau II.

A partir des valeurs de ε et η, nous avons calculé pour chaque milieu considéré la réfraction molaire (R), la polarisation molaire (P) et, par l'intermédiaire de la relation de T. B. Hoover [7], le facteur de corrélation $g$ de Kirkwood. Les volumes molaires partiels des deux constituants $\overline{V}_E$ et $\overline{V}_{CE}$ (tableau II) sont calculés par la méthode analytique en exprimant $1/d$ en fonction de la fraction en poids de carbonate d'éthylène (W) par un

TABLEAU II

| X | $n$ | $n^{ex}$ ($10^4$) | η (cP) | $\eta^{ex}$ ($10^3$) | $d_4^{40}$ | $d_4^{40ex}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,3295 | 0 | 0,6531 | 0 | 0,9922 | 0 |
| 0,02 | 1,3365 | 52 | – | – | 1,0176 | 0,0188 |
| 0,05 | 1,3458 | 119 | 0,7156 | 47 | 1,0504 | 0,0417 |
| 0,1 | 1,3573 | 190 | 0,7783 | 92 | 1,0922 | 0,0671 |
| 0,1364 | 1,3650 | 234 | 0,8283 | 117 | 1,1187 | 0,0816 |
| 0,2 | 1,3753 | 281 | 0,9034 | 143 | 1,1558 | 0,0978 |
| 0,3 | 1,3858 | 296 | 1,0287 | 148 | 1,1974 | 0,1084 |
| 0,4 | 1,3941 | 292 | 1,1539 | 102 | 1,2286 | 0,1047 |
| 0,5 | 1,4019 | 282 | 1,2790 | 49 | 1,2518 | 0,0950 |
| 0,6 | 1,4085 | 259 | 1,4042 | 0 | 1,2714 | 0,0917 |
| 0,7 | 1,4110 | 196 | 1,5294 | – 24 | 1,2870 | 0,0644 |
| 0,8 | 1,4147 | 144 | 1,6546 | – 40 | 1,2988 | 0,0432 |
| 0,9 | 1,4167 | 76 | 1,7798 | – 36 | 1,3112 | 0,0227 |
| 1 | 1,4180 | 0 | 1,9050 | 0 | 1,3214 | 0 |

polynome du type $1/d = a_0 + a_1 w + a_2 w^2$ pour $0 < W < 0,5$ et une expression de la forme $1/d = a_0 + a_1 w$ pour $0,5 < W < 1$. La connaissance des volumes partiels de l'eau et du carbonate d'éthylène permet de calculer leur fraction en volume pour les mélanges correspondants (tableau I). Les grandeurs d'excès relatives aux différentes caractéristiques de ces milieux données dans les tableaux I, II et III, sont calculées à partir de la loi des mélanges idéaux, sauf dans le cas de la constante diélectrique d'excès où nous avons utilisé l'expression de D. Decroocq [8] :

$$\varepsilon^{ex} = \varepsilon - \{ \varepsilon_E (1 - Y) + \varepsilon_{CE} . Y \}.$$

Bien que les solvants soient de nature très différente, les constantes physiques s'écartent relativement peu de l'idéalité, ce qui caractérise des interactions faibles entre les molécules des deux solvants. On note, néanmoins, des perturbations plus importantes dans les milieux riches en eau que dans les milieux riches en carbonate d'éthylène.

Dans les milieux riches en eau, les mélanges se font avec augmentation de la viscosité par rapport à l'idéalité (maximale vers X = 0,25) et contraction de volume (maximale vers X = 0,25); celle-ci est apparemment due à une diminution du volume molaire du carbonate d'éthylène : $\overline{V}_{CE} - V_{CE}^0 = -2$ ml.mole$^{-1}$. Le volume molaire partiel de carbonate d'éthylène croît rapidement lorsque la fraction molaire en solvant organique augmente. Le facteur $g$ décroît lorsque la teneur en eau diminue et la constante diélectrique d'excès d'abord positive pour $X < 0,07$, est négative pour $X > 0,07$. L'introduction des molécules organiques dans l'eau perturbe donc fortement la structure de l'eau. Par sa taille importante et son moment dipolaire élevé, la molécule de carbonate d'éthylène tendrait à détruire les agrégats de molécules d'eau et à se lier aux molécules d'eau par interactions dipolaires et formation de liaisons hydrogène. D'autre part, la comparaison aux mélanges

TABLEAU III

| X | $g$ | $V_M$ (ml/mole) | $V^{ex}$ | $\overline{V}_{CE}$ | $\overline{V}_E$ | R (cm³) | $R^{ex}$ ($10^4$) | P (cm³) | $P^{ex}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2,54 | 18,15 | 0 | 64,69 | – | 3,6977 | | 17,42 | 0 |
| 0,02 | 2,44 | 19,07 | – 0,05 | 65,05 | 18,14 | 3,9576 | 3 | 18,34 | – 0,02 |
| 0,05 | 2,25 | 20,48 | – 0,09 | 65,48 | 18,12 | 4,3525 | 65 | 19,70 | – 0,07 |
| 0,1 | 2,02 | 22,90 | – 0,10 | 66,13 | 18,08 | 5,0073 | 126 | 22,03 | – 0,09 |
| 0,1364 | – | 24,64 | – 0,12 | 66,54 | 18,00 | 5,4839 | 217 | – | – |
| 0,2 | 1,76 | 27,7 | – 0,14 | 66,68 | 17,96 | 6,3169 | 286 | 26,66 | – 0,15 |
| 0,3 | 1,63 | 32,59 | – 0,11 | 66,68 | 17,96 | 7,6265 | 214 | 31,38 | – 0,14 |
| 0,4 | 1,54 | 37,46 | – 0,09 | 66,68 | 17,96 | 8,9360 | 266 | 36,09 | – 0,14 |
| 0,5 | 1,50 | 42,36 | – 0,04 | 66,68 | 17,96 | 10,2456 | 666 | 40,84 | – 0,09 |
| 0,6 | 1,46 | 47,22 | – 0,02 | 66,68 | 17,96 | 11,5553 | 1 063 | 45,55 | – 0,08 |
| 0,7 | 1,45 | 52,09 | 0,00 | 66,68 | 17,96 | 12,8649 | 687 | 50,29 | – 0,04 |
| 0,8 | 1,44 | 57,01 | 0,05 | 66,68 | 17,96 | 14,1744 | 928 | 55,02 | 0,02 |
| 0,9 | 1,43 | 61,82 | 0,03 | 66,68 | 17,96 | 15,4840 | 696 | 59,75 | 0,01 |
| 1 | 1,43 | 66,64 | 0 | – | 17,96 | 16,7936 | 0 | 64,44 | 0 |

eau-carbonate de propylène (9) permet de penser que les écarts par rapport à l'idéalité sont probablement imputables à un renforcement de l'intensité des interactions de type dipolaire entre les molécules de carbonate d'éthylène lorsque la fraction molaire organique s'élève; les phénomènes observés sont la résultante de ces effets.

Dans les milieux riches en solvant organique, les perturbations apportées par l'introduction des molécules d'eau sont moins importantes. Les grandeurs molaires d'excès sont faibles. Le volume molaire partiel de l'eau en solution dans le carbonate d'éthylène reste constant et légèrement inférieur au volume molaire de l'eau à l'état liquide $\overline{V}_E - V_E^0 = -0{,}2$ ml.mole$^{-1}$. La constante diélectrique d'excès est négative et le facteur $g$ varie peu. Les variations des grandeurs physiques sont analogues à celles observées dans les milieux eau-carbonate de propylène (10). Comme dans ces mélanges (11), l'eau se trouve probablement sous forme de monomères et dimères liés au solvant organique par ponts hydrogène.

L'examen des propriétés physiques des mélanges eau-carbonate d'éthylène révèle la complexité structurale de ces milieux; une étude ultérieure fondée sur la détermination des grandeurs thermodynamiques ($\Delta$ H, T $\Delta$ $S^{ex}$) apparaît indispensable pour apprécier l'importance des modifications de structure accompagnant le mélange des deux solvants.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) C. AGAMI et M. CAILLOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1930.
(2) A. L. MCCLELLAN, S. W. NICKSIC et J. C. GUFFY, *J. mol. Spectroscopy*, 11, 1963, p. 340.
(3) O. D. BONNER et SI-JOONG KIM, *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 1970, p. 63.
(4) I. WANG, C. O. BRITT et J. E. BOGGS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4950.
(5) J. PAASIVIRTA, *Suomen Kemistil.*, B 41, 1968, p. 364.
(6) G. P. CUNNINGHAM, G. A. VIDULICH et R. L. KAY, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 1967, p. 336.
(7) T. B. HOOVER, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 57.
(8) D. DECROOCQ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(9) J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 103.
(10) J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 195.
(11) D. R. COGLEY, M. FALK, J. N. BUTLER et E. GRUNWALD, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 855.

*Université de Bretagne occidentale,*
*Laboratoire de chimie analytique,*
*6, avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparative des spectres de vibration des hétéropolyanions tungstiques et molybdiques de la série* 12α, Note (*) de Mme **Claude Rocchiccioli-Deltcheff**, M. **René Thouvenot** et Mlle **Raymonde Franck**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les spectres de vibration (1 100-50 $cm^{-1}$) des hétéropolyanions tungstiques et molybdiques α-$XM_{12}O_{40}^{n-}$ (X = $B^{III}$, $Si^{IV}$, $Ge^{IV}$, $P^{V}$, $As^{V}$) sont comparés. Quelques attributions sont proposées. Les différences entre les spectres Raman des composés tungstiques et molybdiques sont discutées.

Dans une Note précédente (1), nous avons publié des résultats relatifs aux spectres de vibration des acides α-$H_4SiM_{12}O_{40}$ et α-$H_3PM_{12}O_{40}$ (M = W et Mo). Nous présentons ici une étude vibrationnelle complémentaire et une discussion des spectres des hétéropolyanions de structure de Keggin (2). Il s'agit des composés de formule $XM_{12}O_{40}^{n-}$ (notés $XM_{12}$ dans la suite), avec X = $B^{III}$, $Si^{IV}$, $Ge^{IV}$, $P^{V}$, $As^{V}$ dans le cas où M = $W^{VI}$, et X = $Si^{IV}$, $Ge^{IV}$, $P^{V}$, $As^{V}$, dans le cas où M = $Mo^{VI}$, auxquels on peut rattacher l'ion métatungstate $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$.

Les spectres infrarouge et Raman sont présentés sur les figures 1 et 2.

Les observations déjà formulées pour $SiM_{12}$ et $PM_{12}$ (1) sont valables pour les autres membres de la série : grande similitude des spectres infrarouge, caractéristiques de la structure de Keggin, distinction des deux familles tungstique et molybdique par les spectres Raman, chacune des deux familles étant très homogène.

BANDES CARACTÉRISTIQUES DES LIAISONS X—O. — L'étude comparée des spectres infrarouges montre que certaines bandes sont caractéristiques de l'hétéroélément X :

TABLEAU

| Bore | Silicium | | Germanium | | Phosphore | | Arsenic | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $BW_{12}$ | $SiW_{12}$ | $SiMo_{12}$ | $GeW_{12}$ | $GeMo_{12}$ | $PW_{12}$ | $PMo_{12}$ | $AsW_{12}$ | $AsMo_{12}$ |
| 920 | 930 | 910 | 815 | 802 | 1 080 | 1 070 | 915 | 900 |
| *x* | *x* | *x* | 460 | 460 | 598 | 598 | 472 | 472 |

(*x* représente la région 500-530 $cm^{-1}$, où l'on observe des bandes complexes au lieu des bandes simples pour $GeM_{12}$, $PM_{12}$ et $AsM_{12}$).

Or ces valeurs se trouvent dans les domaines de fréquences des vibrations $\nu_3$ et $\nu_4$ du tétraèdre $XO_4$ (3). Etant donné que les distances M—$O_a$ (les atomes $O_a$ sont communs à trois octaèdres $MO_6$ et au tétraèdre $XO_4$) sont particulièrement longues, on peut supposer que l'influence de l'enveloppe d'octaèdres sur le tétraèdre $XO_4$ est assez faible, et que ce dernier peut vibrer comme s'il était pratiquement isolé. Dans cette approximation, nous rattachons les deux fréquences observées aux deux vibrations $\nu_3$ et $\nu_4$ du tétraèdre (des couplages avec les vibrations M—O se produisent dans le cas des composés du silicium et du bore).

BANDES CARACTÉRISTIQUES DES LIAISONS M—O. — M étant donné, les autres bandes des spectres sont peu sensibles à la nature de l'hétéroatome X.

Dans la *région* 1 100-700 $cm^{-1}$ (vibrations de valence métal-atomes d'oxygène externes), le glissement vers les basses fréquences qunad on remplace W par Mo s'explique par une diminution des constantes de force de valence [en accord avec Cotton et Wing (4), Mattes et coll. (5) et Fuchs (6)].

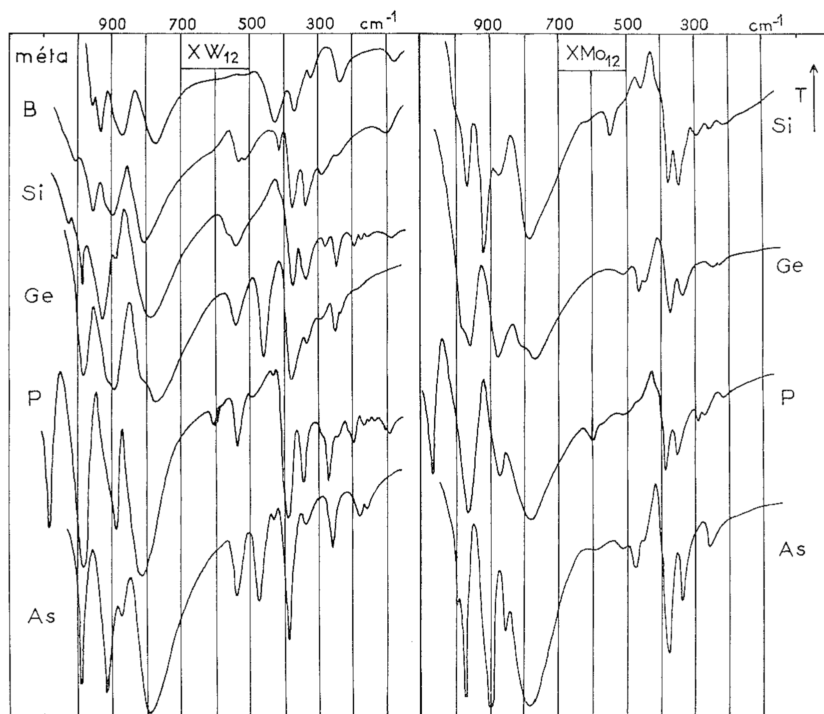



Fig. 1. — Spectres infrarouge des composés $XM_{12}$ (spectrophotomètre « Beckman IR-12 » et interféromètre « Grubb-Parsons Cube MK-II »; pastilles de KBr, poudre entre lames de CsI, pastilles de polyéthylène).

La raie Raman de plus haute fréquence, très intense et polarisée (type $A_1$), correspondant aux élongations en phase des liaisons $M-O_d$ (les atomes $O_d$ sont les atomes d'oxygène terminaux) et la forte bande infrarouge vers 980-960 $cm^{-1}$, que l'on peut rattacher à un mouvement d'élongation en opposition de phase de ces liaisons, se déplacent vers les hautes fréquences lorsque la charge de l'anion diminue :

| | $H_2W_{12}^{6-}$ | $BW_{12}^{5-}$ | $SiW_{12}^{4-}$ | $GeW_{12}^{4-}$ | $PW_{12}^{3-}$ | $AsW_{12}^{3-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Infrarouge..... | 935 | 960 | 982 | 980 | 985 | 990 |
| Raman........ | 961 | 985 | 998 | 999 | 1 011 | 1 005 |

(variations analogues pour les composés mobdydiques). Les constantes de force des liaisons $M-O_d$ diminuent donc quand l'état d'oxydation de l'hétéroélément diminue.

Dans la *région* 700-300 $cm^{-1}$, la raie Raman de type $A_1$ vers 530-560 $cm^{-1}$ pour les composés tungstiques se déplace vers les hautes fréquences (600-620 $cm^{-1}$) pour les composés molybdiques, avec augmentation de son intensité. Par analogie avec les conclusions de Mattes et coll. ([5]), cette raie peut être attribuée à des élongations des liaisons entre les atomes M et les atomes d'oxygène pontés. Pour le métatungstate, cette raie se trouve à 647 $cm^{-1}$. Or, par suite de l'absence d'hétéroatome au centre de l'anion métatungstate, les angles des ponts W–O–W sont vraisemblablement plus fermés dans cet anion que dans les autres composés tungstiques, ce qui pourrait expliquer l'augmentation

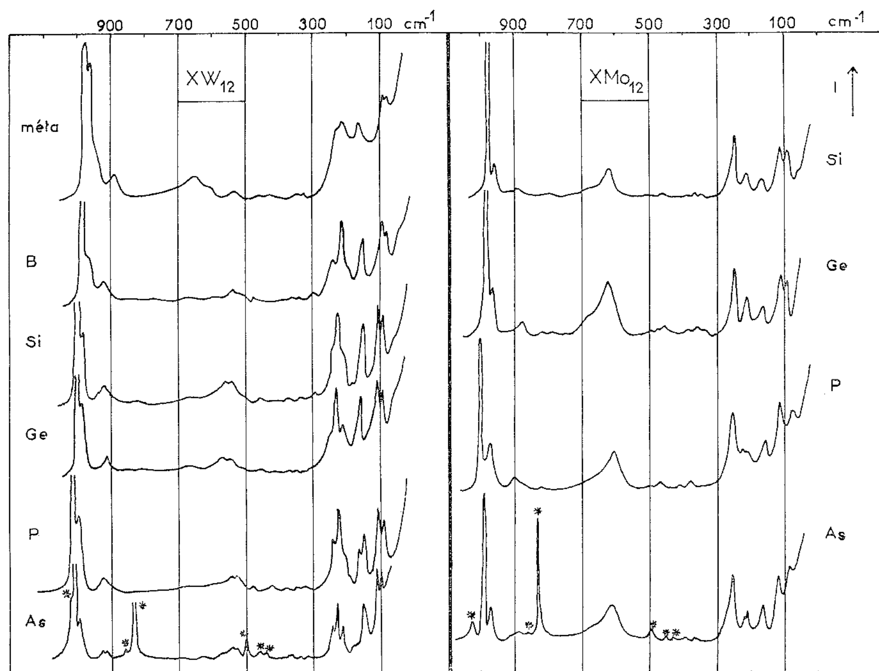



Fig. 2. — Spectres Raman des composés $XM_{12}$ en solution aqueuse (solution eau-dioxanne pour $AsM_{12}$ : les raies du dioxanne sont marquées par l'astérisque) (spectromètre « Coderg PHO »).

de cette fréquence. Dans ces conditions, la valeur plus élevée de la fréquence dans les composés molybdiques serait l'indice d'une diminution analogue des angles des ponts Mo–O–Mo.

Dans la *région des basses fréquences* (en-dessous de 300 $cm^{-1}$), la raie $A_1$ vers 220 $cm^{-1}$ des composés tungstiques se déplace vers 248 $cm^{-1}$ pour les composés molybdiques. Par comparaison avec la raie polarisée de basse fréquence des ions $M_6O_{19}^{2-}$ ([5]), cette raie peut être attribuée aux élongations en phase des liaisons $M-O_a$ (mouvement qui entraîne d'autres élongations et des déformations). L'augmentation de fréquence quand on remplace W par Mo serait due à un raccourcissement des liaisons $M-O_a$. La raie de type $A_1$ vers 80 $cm^{-1}$ n'est présente que dans les spectres Raman des composés molybdiques.

*En conclusion*, l'ensemble des différences observées entre les spectres Raman des composés tungstiques et molybdiques est compatible avec le fait que les atomes de molybdène sont plus proches du centre de l'édifice que les atomes de tungstène (liaisons $M-O_d$ plus longues, $M-O_a$ plus courtes, angles des ponts $M-O-M$ plus fermés quand on remplace W par Mo) [7].

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff et P. Souchay, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 455.

(2) J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.*, A, 144, 1934, p. 75.

(3) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Ed., J. Wiley and sons, 1970; P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, 18, 1963, p. 25.

(4) F. A. Cotton et R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 867.

(5) R. Mattes, H. Bierbüsse et J. Fuchs, *Z. anorg. allg. Chem.*, 385, 1971, p. 230.

(6) J. Fuchs, *Z. Naturforsch.*, 28 *b*, 1973, p. 389.

(7) C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot et R. Franck (à paraître).

*Université Pierre-et-Marie-Curie,*
*Laboratoire*
*de Chimie des métaux de transition,*
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés sulfatoboriques. Étude particulière aux acides et anhydrides.* Note (*) de MM. **Iradj Nowdjavan**, **Pierre Vitse** et M^me **Jacqueline Potier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des isothermes à 25°C des équilibres liquide-solide entre $SO_3$, $B_2O_3$ et $H_2O$ par les méthodes de Schreinemakers et Chretien, confirme l'existence des huit composés déjà signalés et en particulier celle de l'acier trisulfatoborique de d'Arcy. Trois composés cristallins nouveaux ($6\,SO_3$, $B_2O_3$, $8\,H_2O$; $5\,SO_3$, $2\,B_2O_3$, $4\,H_2O$ et $4\,SO_3$, $B_2O_3$) ont été mis en évidence. Leurs diagrammes de poudre sont bien individualisés.

Le système $SO_3$-$B_2O_3$-$H_2O$ est formé de deux anhydrides polymères *à pont oxygène* dont l'un $(SO_3)_x$ est facilement dépolymérisable. Par ailleurs les deux anhydrides sont bien connus pour donner avec l'eau différents acides dont les acides forts $H_2S_2O_7$ et $H_2SO_4$ et les acides faibles $(HBO_2)_x$ et $H_3BO_3$. Dans ces cas et en particulier dans l'interaction avec l'eau le rôle des *ponts hydrogènes* est fondamental. Par ailleur les constituants du système ont une forte tendance à *vitrifier*. Enfin l'acide fort $H_2SO_4$ donne des sels ioniques de divers hydrates du proton alors que les hydrates de $H_3BO_3$ sont non ioniques. L'interaction dans un tel système doit donc donner des composés intéressants à de multiples points de vue. On ne citera comme exemple que le cas de l'acide trisulfatoborique que Gillespie considère comme l'un des superacides mais qui n'a jamais été identifié par les méthodes structurales classiques.

TABLEAU

| Composés | Notation (*) | Bibliographie |
|---|---|---|
| $SO_3$, $B_2O_3$ | H | (11) |
| $SO_3$, $B_2O_3$, $4\,H_2O$ | B | (2) et (3) |
| $SO_3$, $3\,B_2O_3$, $3\,H_2O$ | C | (2) |
| $2\,SO_3$, $B_2O_3$ | J | (11) |
| $2\,SO_3$, $5\,B_2O_3$, $2\,H_2O$ | K | (1) |
| $3\,SO_3$, $B_2O_3$, $H_2O$ | L | (9) |
| $3\,SO_3$, $2\,B_2O_3$, $9\,H_2O$ | M | (3) |
| $6\,SO_3$, $B_2O_3$, $3\,H_2O$ | E | (8) |

(*) Dans la suite de ce mémoire, les différents composés seront désignés par leur lettre.

Dans cette Note est présentée une mise au point sur les conditions d'obtention et stabilisation de quelques-unes des espèces qui se forment; les réponses aux questions structurales seront données dans des mémoires ultérieurs. Depuis le travail très ancien de Merz (1), les recherches les plus importantes ont été faites par Levi et Gilbert (2) et plus récemment par Scholle et Maschakova (3). Huit composés définis ont été signalés, leur stœchiométrie est rappelée dans le tableau; il convient d'y ajouter les différentes espèces qui se forment entre $H_2O$ et $SO_3$ d'une part, entre $H_2O$ et $B_2O_3$ d'autre part.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Ce sont celles des « restes » de Schreinemakers ([4]) et des « ensembles » de Chretien ([5]). Elles ont été décrites maintes fois et les points particuliers liés à des milieux aussi hygroscopiques et visqueux que ceux étudiés sont précisés dans des mémoires récents ([6]) et ([7]). Dans tous les cas, la solution parfaitement homogène est préalablement vitrifiée à la température de l'azote liquide. La cristallisation apparaît à l'échauffement après dévritrification, l'équilibre liquide-solide est obtenu par agitation à 25°C pendant une semaine. Les deux phases en équilibre sont séparées par centrigugation ou par décantation ([7]). Les dosages sont des dosages acidimétriques classiques.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Sur la figure 1 est reproduit l'isotherme à 25°C. Les sept composés définis caractérisés ont des liquides qui s'étendent dans un domaine de concentration proche du binaire $H_2O$-$SO_3$. On a retrouvé quatre des composés signalés

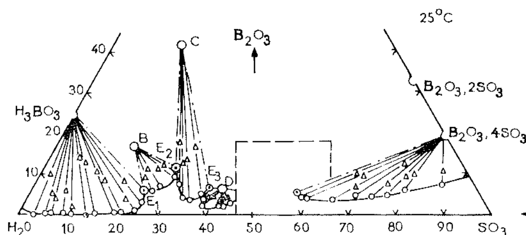



Fig. 1

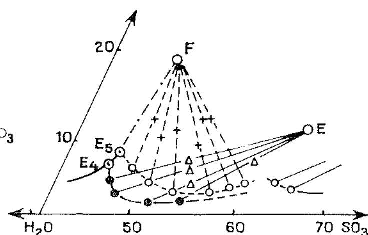



Fig. 2

par les chercheurs précédents : en particulier, E, isolé par d'Arcy ([8]) qui a la formule brute de l'acide trisulfatoborique et que Levi et Gilbert ([2]) n'avaient pu synthétiser.

Comme ces deux derniers auteurs, nous avons caractérisés A, B, et C. Si les domaines des deux premiers sont identiques aux leurs, celui du troisième est nettement plus restreint. En effet, D (6 $SO_3$, $B_2O_3$, 8 $H_2O$) se forme au détriment de C ($SO_3$, 3$B_2O_3$, 3$H_2O$). Il faut remarquer que la cristallisation de ces deux derniers est facilitée si le produit de départ est J (2 $SO_3$, $B_2O_3$).

Les domaines de E et F méritent une attention particulière. En effet, si l'on mélange $SO_3$, $B_2O_3$ à un oléum sulfurique c'est F (6 $SO_3$, 2 $B_2O_3$, 4 $H_2O$) qui se forme alors que l'addition à 2 $SO_3$, $B_2O_3$ d'une solution d'acide sulfurique de concentration appropriée, provoque la précipitation de E (6 $SO_3$, $B_2O_3$, 3 $H_2O$).

Sur la figure 2 est reporté, à plus grande échelle, ce domaine de concentrations. Il est clair que les équilibres liquide ⇄ solide y sont complexes. Jusqu'à maintenant il n'a pas été possible de transformer F et E et réciproquement, seule les méthodes d'obtention proposées conduisent à la croissance spécifique de l'une ou l'autre des espèces. En tout état de cause, pour le domaine exploré et à cette température, le composé E est thermodynamiquement stable. Néanmoins, l'existence du composé 3 $SO_3$, $B_2O_3$, $H_2O$, proposée par Schultz et Sellack ([9]) ne doit pas être écartée soit qu'il provienne d'une méthode de préparation différente (composé instable thermodynamiquement) soit qu'il se forme à cette température uniquement dans l'état solide.

A côté de ces six composés, apparaît dans un large domaine de concentration proche de $SO_3$ le composé 4 $SO_3$, $B_2O_3$ qui est donc la troisième espèce définie du binaire

$SO_3$-$B_2O_3$. Sa formation est très aisée puisqu'il suffit de recueillir, lors de sa préparation, $SO_3$ sur une quantité déterminée d'acide orthoborique ou d'ajouter de l'acide sulfurique à 2 $SO_3$ $B_2$ $O_3$.

Sur la figure 3 sont reportés les spectres Debye-Scherrer des composés isolés dans ce travail auxquels sont joints ceux de $SO_3$, $B_2O_3$; 2 $SO_3$, $B_2O_3$ et $SO_3$. Il est ainsi possible de vérifier l'individualité de chacune des espèces.

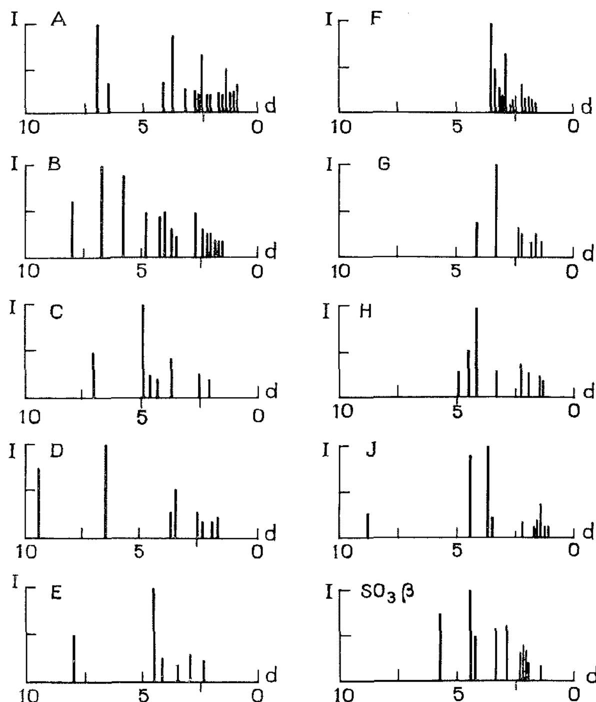



Fig. 3

L'un des points les plus intéressants de ce travail est la nouvelle mise en évidence du composé E (6 $SO_3$, $B_2O_3$, 3 $H_2O$) qui est peut-être l'acide trisulfatoborique; la méthode d'obtention à partir de 2 $SO_3$, $B_2O_3$ semble donc intéressante à signaler, le composé précipite très facilement à partir de solutions obtenues par action directe de $SO_3$ sur $H_3BO_3$ ou de $H_2SO_4$ sur 2 $SO_3$, $B_2O_3$.

(*) Séance du 27 janvier 1975.


(1) J. Merz, *J. Prakt. Chem.*, 99, 1968, p. 179.
(2) A. Levi et J. Gilbert, *J. Chem. Soc.*, 2, 1927, p. 117.
(3) W. Scholle et R. Maschakova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 31, 1966, p. 29.
(4) W. Scheinemakers, *Z. Physik Chem.*, 11, 1878, p. 76; *Z. Anorg. Chem.*, 40, 1904, p. 145.
(5) A. Chrétien, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 26.
(6) P. Vitse et A. Potier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1266.

(7) I. NOWDJAVANAN, *Thèse*, Montpellier, 1970.
(8) M. D'ARCY, *J. Chem. Soc.*, 2, 1839, p. 159.
(9) A. SCHULTZ et D. SELLACK, *Berichte*, 4, 1871, p. 15.
(10) R. MERCIER, *Thèse*, Besançon 1974.
(11) A. PICTET et G. KARL, *Comptes rendus*, 238, 1907, p. 45; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1908, p. 114.

I. N. :

*Département de Chimie,*
*École Normale Supérieure,*
*avenue Roosevelt,*
*Téhéran, Iran.*

P. V. :

*Département de Chimie,*
*Faculté des Sciences*
*Université Nationale du Gabon,*
B. P. n° 911,
*Libreville, Gabon,*

J. P. :

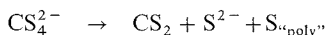
*Laboratoires des Acides minéraux,*
*associé au n°* 79,
*Université des Sciences*
*et Techniques du Languedoc,*
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le perthiocarbonate de tétraméthylammonium.* Note (*) de MM. **Michel Robineau** et **Daniel Zins**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation, caractérisation, stabilité et spectre infrarouge des solides : $(TMA)_2CS_4$ et $(TMA)_2CS_4$, $CH_3OH$.

Dans un travail précédent [1], il a été montré par spectrométrie infrarouge que dans le trithiocarbonate de TMA solide, anion et cation se manifestent chacun avec une symétrie élevée très proche de celle qu'on attribue à l'ion idéal isolé, ce qui n'est pas le cas pour l'anion $CS_3^{2-}$ dans les trithiocarbonates alcalins. D'autre part, la détermination de la structure cristalline de l'hydrate : $(TMA)_2CS_3$, $4\,H_2O$ a révélé dans ce solide le manque d'affinité du cation $TMA^+$ pour l'eau et des interactions probables entre molécules d'eau et anions $CS_3^{2-}$ [2]. L'intérêt de ces résultats nous a amenés à considérer le perthiocarbonate de tétraméthylammonium $(TMA)_2CS_4$. Sa préparation n'a pas pu être réalisée par la méthode courante pour le sodium ou le potassium (action du sulfure de carbone sur un polysulfure en milieu alcoolique). C'est l'action nucléophile de l'anion $CS_3^{2-}$ sur le soufre qui donne satisfaction. On opère en solution dans le méthanol avec des quantités stoechiométriques de soufre et de trithiocarbonate. Le solide s'obtient soit par précipitation à l'éther, soit par cristallisation lente vers $-18°C$.

L'analyse chimique utilise la méthode mise au point pour le perthiocarbonate de sodium : détermination du soufre total et des trois types de soufre correspondant à la décomposition de l'ion perthiocarbonate selon



$$CS_4^{2-} \rightarrow CS_2 + S^{2-} + S_{\text{«poly»}}$$

Il s'y ajoute le dosage de l'azote et de l'oxygène.

Les résultats du tableau I correspondent au produit $(TMA)_2CS_4$, $CH_3OH$ caractérisé par son spectre Debye-Scherrer (tableau II).

TABLEAU I

| | $CS_2$ | $S^{2-}$ | S (poly) | S (total) | N | O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % calculé pour $(TMA)_2CS_4$, $CH_3OH$ | 23,76 | 10,00 | 10,00 | 40,03 | 8,74 | 4,99 |
| % observé | 23,80 | 10,10 | 10,05 | 40,06 | 8,75 | 4,93 |

La stabilité thermique de cette combinaison est étudiée par thermogravimétrie sous vide entretenu avec une montée de température de 5°C/h.

Le départ du méthanol commence dès 20°C s'accélère vers 50°C et semble terminé vers 70°C ou la décomposition du sel restant débute. Une perte de poids importante commence à 95°C. La décomposition se termine sans résidu solide à 125°C.

Le sel $(TMA)_2CS_4$ pur ne peut être obtenu que par chauffe isotherme jusqu'à poids constant, à une température qui ne dépasse pas 70°C. L'analyse chimique confirme alors qu'il s'agit bien du perthiocarbonate pur, dont le diagramme Debye-Scherrer est donné dans le tableau III.

Les spectres infrarouges des deux sels obtenus ont été enregistrés entre 400 et 4 000 $cm^{-1}$. Comme dans le cas du trithiocarbonate de TMA, il est possible de distinguer deux groupes de bandes d'absorption, l'un relatif au cation, l'autre à l'anion. Le méthanol apparaît dans le spectre du sel le contenant par deux bandes.

TABLEAU II

*Spectre Debye-Scherrer de* $(TMA)_2CS_4$, $CH_3OH$ (raie $K_\alpha$ du cuivre)

| θ | *d* | $I_r$ | θ | *d* | $I_r$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 6,30 | 7,019 | 45 | 14,63 | 3,050 | 20 |
| 8,00 | 5,534 | 25 | 15,47 | 2,913 | – |
| 9,87 | 4,493 | 95 | 15,79 | 2,845 | – |
| 10,53 | 4,214 | 100 | 16,35 | 2,736 | 25 |
| 11,03 | 4,024 | 45 | 18,50 | 2,427 | – |
| 11,80 | 3,766 | – | 21,15 | 2,135 | – |
| 12,70 | 3,531 | 20 | 21,35 | 2,115 | – |
| 13,65 | 3,263 | 18 | 21,45 | 2,106 | – |
| 13,80 | 3,229 | 20 | 22,35 | 2,025 | – |
| 14,07 | 3,169 | 40 | | | |

L'attribution des bandes dues au cation peut être faite par comparaison avec le spectre du trithiocarbonate de TMA (tableau IV). Il apparaît que comme dans le trithiocarbonate on puisse envisager une symétrie très proche de celle de l'ion $TMA^+$ isolé (Td).

TABLEAU III

*Spectre Debye-Scherrer de* $(TMA)_2CS_4$ (raie $K_\alpha$ du cuivre)

| θ | *d* | $I_r$ | θ | *d* | $I_r$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,69 | 7,755 | 25 | 13,40 | 3,323 | 18 |
| 6,60 | 6,701 | 100 | 13,70 | 3,252 | 25 |
| 7,05 | 6,276 | – | 13,75 | 3,240 | 40 |
| 7,45 | 5,940 | 55 | 14,35 | 3,108 | – |
| 7,75 | 5,712 | – | 15,15 | 2,947 | 30 |
| 8,35 | 5,304 | – | 15,50 | 2,882 | – |
| 9,05 | 4,896 | 30 | 15,76 | 2,837 | – |
| 10,00 | 4,435 | – | 16,60 | 2,696 | – |
| 10,41 | 4,265 | – | 18,20 | 2,466 | – |
| 10,80 | 4,110 | 50 | 19,25 | 2,336 | – |
| 11,30 | 3,931 | – | 20,20 | 2,230 | – |
| 11,75 | 3,782 | 60 | 21,20 | 2,130 | – |
| 13,25 | 3,360 | – | 21,90 | 2,065 | – |

Les bandes d'absorption dues à l'anion $CS_4^{2-}$ sont les suivantes :

$\nu_1 = 490$, $\nu_2 = 530$, $\nu_3 = 805$ et 1 000 pour $TMA_2CS_4$, $CH_3OH$;

$\nu_1 = 495$, $\nu_2 = 535$, $\nu_3 = 805$ et 1 000 pour $TMA_2CS_4$.

Ces attributions sont conformes à celles déjà proposées pour les perthiocarbonates alcalins.

TABLEAU IV

| | $(TMA)_2CS_4$, $CH_3OH$ | $(TMA)_2CS_4$ | $(TMA)_2CS_3$ (1) |
|---|---|---|---|
| $\nu_a$ $CH_3$.......... | 3 010 F | 3 000 F | 2 995 F |
| $\nu_s$ $CH_3$.......... | 2 920 tf | 2 920 tf | 2 930 tf |
| $\delta_a$ $CH_3$.......... | 1 490 tF | 1 485 tF | 1 485 F |
| $\delta_s$ $CH_3$.......... | 1 400 tf | 1 400 tf | 1 400 tf |
| $\gamma$ $CH_3$.......... | 1 290 f | 1 290 F | 1 290 f |
| $\gamma$ CN........... | 955 tF | 950 tF | 952 F |
| $\delta$ CN........... | 455 f | 455 F | 455 f |

Le méthanol se manifeste par deux bandes : $\nu$ (OH) 3 380-3 430 et $\nu$ (C–O) = 1 035 $cm^{-1}$. Ces valeurs sont proches de celles relevées dans le méthanol liquide et indiquent une interaction probable dans le solide.

La nature d'une telle interaction ne saurait être précisée qu'après établissement de la structure cristalline qui est en cours.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) M. ROBINEAU et D. ZINS, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1293.
(2) M. ROBINEAU, D. ZINS et M. C. PERUCAUD, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 229.

*Laboratoire de Chimie II,*
*Université Pierre-et-Marie-Curie (Paris VI),*
*4, place Jussieu,* Tour 54,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude infrarouge de quelques trithiocarbonates et perthiocarbonates simples ou complexés du nickel*$_{II}$. Note (*) de MM. **Jean-Noël Pons**, **Jacky Roger** et M$^{me}$ **Martine Stern**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et étude des solides : $[As\,\varphi_4]_2CS_3$, $[As\,\varphi_4]_2CS_4$, $[As\,\varphi_4]_2\,[Ni\,(CS_4)_2]$, $[Ni\,(NH_3)_6]\,[Ni\,(CS_4)_2]$, $TMA_2NiC_2S_7$ et $[As\,\varphi_4]_2NiC_2S_7$.

Par comparaison avec le spectre de l'anion $[Ni\,(CS_3)_2]^{2-}$, il est proposé une attribution des bandes infrarouges de l'anion $[Ni\,(CS_4)_2]^{2-}$ dans lequel la délocalisation de la liaison C=S apparaît plus importante. L'existence d'un nouvel anion $\left[Ni\begin{matrix} CS_3 \\ CS_4 \end{matrix}\right]^{2-}$ est évoquée.

Nous avons montré précédemment ([1]) que le composé $Ni\,(NH_3)_3CS_3$ est en fait formé du cation $[Ni\,(NH_3)_6]^{2+}$ et de l'anion $[Ni\,(CS_3)_2]^{2-}$ plan carré où l'anion trithiocarbonate est bidentate. Le spectre infrarouge de ce composé est en accord avec ceux des sels de tétraphénylphosphonium ($P\,\varphi_4^+$), tétraphénylarsonium ($As\,\varphi_4^+$) et tétraméthylammonium ($TMA^+$) qui, très étudiés, ont permis l'attribution des bandes dûes à l'anion ([2]).

Nous avons cherché à préparer un composé du même type en remplaçant l'anion trithiocarbonate $CS_3^{2-}$ par l'anion perthiocarbonate $CS_4^{2-}$. Par action directe de $CS_4^{2-}$ sur un sel de nickel$_{II}$ dans l'ammoniaque concentrée, un solide brun précipite auquel l'analyse permet d'attribuer la formule brute $Ni\,(NH_3)_3CS_4$.

Dans la gamme 400-1 500 cm$^{-1}$, le spectre infrarouge de ce solide montre, à côté des bandes dûes au cation $[Ni\,(NH_3)_6]^{2+}$ (1 230 et 635 cm$^{-1}$), cinq bandes situées respectivement à 455, 485, 515, 910 et 960 cm$^{-1}$.

Par analogie avec le spectre infrarouge de l'anion $[Ni\,(CS_3)_2]^{2-}$ nous pouvons proposer les attributions suivantes :

$$\left.\begin{matrix} 455\ \text{cm}^{-1} \\ 485\ \text{cm}^{-1} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \pi\,(CS_3) \\ \text{et}\ \nu\,(S-S) \end{matrix};\ 515\ \text{cm}^{-1} : \nu_2\,(C-S);\ 910\ \text{cm}^{-1} : \nu_1\,(C-S);$$

la bande observée à 960 cm$^{-1}$ serait donc attribuable à $\nu\,(C=S)$.

L'anion $[Ni\,(CS_4)_2]^{2-}$ a déjà été étudié, entre autre dans le sel de tétraphénylarsonium $[As\,\varphi_4]_2[Ni\,(CS_4)_2]$ ([3]). Nous avons enregistré le spectre de ce solide (tableau I); par référence au spectre de $[Ni\,(CS_4)_2\,[Ni\,(NH_3)_6]$ nous pouvons attribuer toutes les bandes observées sauf celle située à 1 035 cm$^{-1}$. Cette dernière, absente du spectre du sel de nickel hexammine, pourrait être dûe à la présence du cation $As\,\varphi_4^+$; dans ce cas elle devrait apparaître dans le spectre des autres combinaisons de $As\,\varphi_4^+$ avec les anions $CS_3^{2-}$ et $CS_4^{2-}$ complexés ou non.

Nous avons donc isolé, après réaction en solution aqueuse entre le chlorure de tétraphénylarsonium et les anions appropriés les solides suivants : $[As\,\varphi_4]_2\,CS_3$ et $[As\,\varphi_4]_2\,CS_4$ jaunes, $[As\,\varphi_4]_2[Ni\,(CS_3)_2]$ brun rouge et $[As\,\varphi_4]_2\,[Ni\,(CS_4)_2]$ brun.

Le tableau I rassemble les bandes intéressantes de leurs spectres.

Une bande à 1 035 ou 1 050 cm$^{-1}$ est effectivement présente dans le spectre de tous ces composés de tétraphénylarsonium. Il pourrait s'agir d'une combinaison entre bandes des groupes $CS_3$ ou $CS_4$ et $As\,\varphi_4$. Alors, l'attribution de la bande à 960 cm$^{-1}$ : $\nu\,(C=S)$

TABLEAU I

| $(As\ \varphi_4)_2CS_3$ ($cm^{-1}$) | $(As\ \varphi_4)_2[Ni\ (CS_3)_2]$ | $(As\ \varphi_4)_2CS_4$ | $(As\ \varphi_4)_2[Ni\ (CS_4)_2]$ | Attribution |
|---|---|---|---|---|
| 1 050 (m) | 1 035 (f) | 1 035 (f) | 1 035 (m) | – |
| – | 1 015 (TF) | 975 (TF) | 960 (F) | ν (C=S) |
| 875 (TF) : $\nu_d$ (C–S) | 850 (F) | 795 (F) | 895 (F) | $\nu_1$ (C–S) |
| – | – | 525 (F) | 510 (f) | $\nu_2$ (C–S) |

(*) Nous ne figurons pas ici les bandes observées pour As $\varphi_4$ Cl. (f = faible; m = moyenne; F = forte; TF = très forte).

(**) Dans la région 450-500 $cm^{-1}$, des bandes du cation $[As\ \varphi_4]^+$ masquent celles dues à l'anion.

peut se justifier. En effet, les bandes correspondant à des doubles liaisons C=S délocalisées sont attendues dans une région intermédiaire entre celles de ν (C=S) (1 050-1 200 $cm^{-1}$) et celles de ν (C–S) (600-800 $cm^{-1}$) [4].

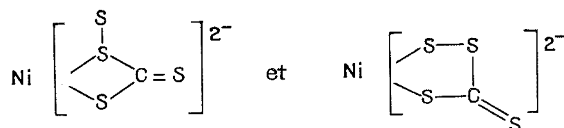
L'interprétation suivante nous semble plausible. Pour $(As\ \varphi_4)_2\ CS_3$ les deux bandes ν (C=S) et $\nu_1$ (C–S) sont confondues en une seule, doublement dégénérée, à 875 $cm^{-1}$, preuve d'une grande délocalisation de la double liaison entre l'atome de carbone et les trois atomes de soufre. Cette bande unique se dédouble dans les autres sels de As $\varphi_4^+$ comme suit :

$$(CS_3)^{2-} < [Ni(CS_4)_2]^{2-} < [Ni(CS_3)_2]^{2-} \leqq (CS_4)^{2-}$$

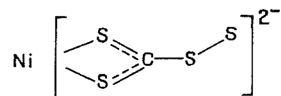
$$\Delta \# 0\ cm^{-1} \quad \Delta \# 65\ cm^{-1} \quad \Delta \# 165\ cm^{-1} \quad \Delta \# 180\ cm^{-1}$$

Le dédoublement relativement faible observé pour $[Ni\ (CS_4)_2]^{2-}$ semble traduire une grande délocalisation de C=S.

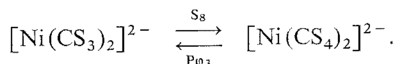
Coucouvanis et Fackler [3] avaient retenu pour $[Ni\ (CS_4)_2]^{2-}$ en raison notamment de l'écartement important qu'ils admettaient entre ν (C=S) et $\nu_1$ (C–S) les deux configurations suivantes :




Bien que cet écartement nous apparaisse beaucoup moins grand, nous ne pouvons exclure ces configurations, le quatrième soufre de $CS_4$ pouvant provoquer un effet conjuguant [5], justifiant une délocalisation plus marquée de la double liaison. Mais à notre avis la forme :




doit aussi être retenue. Elle est conforme à l'écart Δ que nous observons, et de plus compatible avec le comportement chimique de ces produits (3) :



Pour compléter l'étude de l'anion $[Ni(CS_4)_2]^{2-}$, nous avons voulu préparer son sel de $TMA^+$. L'action directe de $CS_4^{2-}$, dans le méthanol, sur l'hydroxyde de tétraméthylammonium, fraîchement préparé, en présence d'acétate de nickel, donne un solide ocre de formule $NiC_2S_7(TMA)_2$. Le diagramme Debye-Scherrer de ce composé montre qu'il s'agit d'une phase cristalline nouvelle, différente en particulier de $[Ni(CS_3)_2](TMA)_2$; le spectre infrarouge de ce sel est constitué des bandes caractéristiques du cation $TMA^+$ et de sept autres bandes (tableau II).

TABLEAU II (*)

| Sel de $TMA^+$ | Sel de $As\varphi^+$ | Attribution |
|---|---|---|
| 1 020 (TF) | 1 020 (TF) | $\nu(C=S)$ de $CS_3$ et combinaison pour le sel de $As\varphi_4^+$ |
| 955 (TF) | 960 (TF) | $\nu(C=S)$ de $CS_4$ |
| 900 (TF) | 895 (m) | $\nu_1(C-S)$ de $CS_4$ |
| 855 (F) | 840 (f) | $\nu_1(C-S)$ de $CS_3$ |
| 510 (f) | – | $\nu_2(C-S)$ |
| 480 (m) | – | $\pi(CS)_3$ |
| 445 (tf) | – | $\nu(S-S)$ |

(*) Pour le dernier sel de $[As\varphi_4]^+$ la bande observée à 1 020 $cm^{-1}$ est très intense, contrairement à celle observée à 1 035 $cm^{-1}$ pour les autres composés de ce cation; elle semble correspondre à la superposition de $\nu(C=S)$ de $CS_3$ et de la combinaison de bande mise en évidence précédemment.

L'action de ce sel dans l'eau sur $As\varphi_4Cl$ conduit à un composé ocre clair dont le diagramme Debye-Scherrer est différent de celui des sels : $(As\varphi_4)_2CS_3$, $(As\varphi_4)_2CS_4$, $(As\varphi_4)_2[Ni(CS_3)_2]$ et $(As\varphi_4)_2[Ni(CS_4)_2]$.

Il s'agit bien d'une phase cristalline nouvelle.

Le spectre infrarouge de ces derniers composés avec $TMA^+$ et avec $As\varphi_4^+$, tous deux diamagnétiques est constitué des bandes observées d'une part pour l'anion $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ et d'autre part pour l'anion $[Ni(CS_4)_2]^{2-}$. Il semble donc raisonnable d'admettre l'existence pour ces composés de l'anion à coordinats mixtes : $\left[Ni\begin{smallmatrix}CS_3\\CS_4\end{smallmatrix}\right]^{2-}$.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) M. STERN, J. N. PONS et J. ROGER, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 673; J. N. PONS, J. ROGER et M. STERN, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 855.

(2) A. CORMIER, K. NAKAMOTO, P. CHRISTOPHLIEMK et A. MÜLLER, *Spectrochimica Acta*, 30 A, 1974, p. 1059.

(3) D. COUCOUVANIS et J. P. FACKLER, *Jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, (6), 1967, p. 1346.

(4) NAKANISHI, *Infrared Absorption Spectroscopy*, 1962, p. 54.

(5) SENNING, *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, 3, 1972, p. 30.

*Laboratoire de Chimie II,*
*Université Pierre et Marie Curie,*
*Paris VI,*
4, *place Jussieu,*
Tour 54,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène*-1.5. *Étude d'un produit d'oxydation en solution du di*-μ-*chloro bis* (η-*cyclooctadiène*-1.5) *diiridium* (I). Note (*) de MM. **Richard Bonnaire** et **Pierre Fougeroux**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'oxydation du di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1.5) diiridium (I) en solution dans le benzène ou le chlorure de méthylène conduit à un dérivé cristallisé de formule ($IrC_8H_{13}ClO$). L'étude physicochimique permet d'en proposer une structure moléculaire et indique que du solvant reste inséré dans le réseau cristallin.

Nous avons noté au cours de l'étude que nous avons entreprise ([1]) sur les complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène-1.5, qu'une des caractéristiques de ces composés était leur facilité d'oxydation en solution. Par contre les produits isolés à l'état solide sont beaucoup moins sensibles à ce phénomène et peuvent être manipulés et conservés quelque temps à l'air.

Les solutions exposées à l'air brunissent et conduisent par évaporation à des produits, en général non définis, qui se présentent sous forme de « laques » ou d'huiles visqueuses. Cependant si nous oxydons lentement, par l'air, des solutions concentrées du complexe $[(Ir\,Cl\,cod)_2]$, (cod = cyclooctadiène-1.5), dans certains solvants organiques tels que le benzène et le chlorure de méthylène, il y a d'abord brunissement puis précipitation d'un composé cristallisé. Le rendement est faible : 10 à 15 %. Les produits ainsi isolés sont très peu solubles.

DÉTERMINATION DE LA NATURE DES PRODUITS OBTENUS. — Deux renseignements importants nous sont fournis par l'étude du spectre infrarouge (*fig.* 1). Nous retrouvons dans les spectres les bandes caractéristiques des solvants dans lesquels les complexes ont été obtenus. Ceci indique que le solvant reste en insertion dans le réseau cristallin. Nous observons, en plus des bandes caractéristiques du cyclooctadiène-1.5 complexé à l'iridium, une bande intense et fine à 3 498 $cm^{-1}$ qui est caractéristique de la présence d'un groupement OH et ceci quel que soit le mode de préparation de l'échantillon (pastillage dans le bromure de potassium ou dispersion dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène).

Si nous joignons à ces données les résultats des analyses élémentaires (tableau ci-joint), il est possible de proposer une formule pour ces complexes. Le solvant en insertion, faiblement lié, est susceptible de s'échapper du réseau cristallin au cours du temps, ce qui peut expliquer les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour la formule limite que nous proposons : $[(Ir\,C_8H_{13}ClO), 1/2\,S]_n$, (S = molécule de solvant, $CH_2Cl_2$ ou $C_6H_6$), (bien que les analyses aient été effectuées sur des échantillons fraîchement préparés).

Nous déduisons la présence d'oxygène dans la molécule de l'existence d'une bande $\nu_{OH}$ dans le spectre infrarouge car cet élément ne peut pas être dosé en présence d'iridium. Le titre en métal est obtenu par analyse thermogravimétrique en atmosphère d'hydrogène. Lors de la purge de la thermobalance, nous constatons une perte de poids lente qui correspond au départ sous vide du solvant en insertion. Au chauffage nous observons seulement la décomposition rapide qui conduit au métal à 180°C.

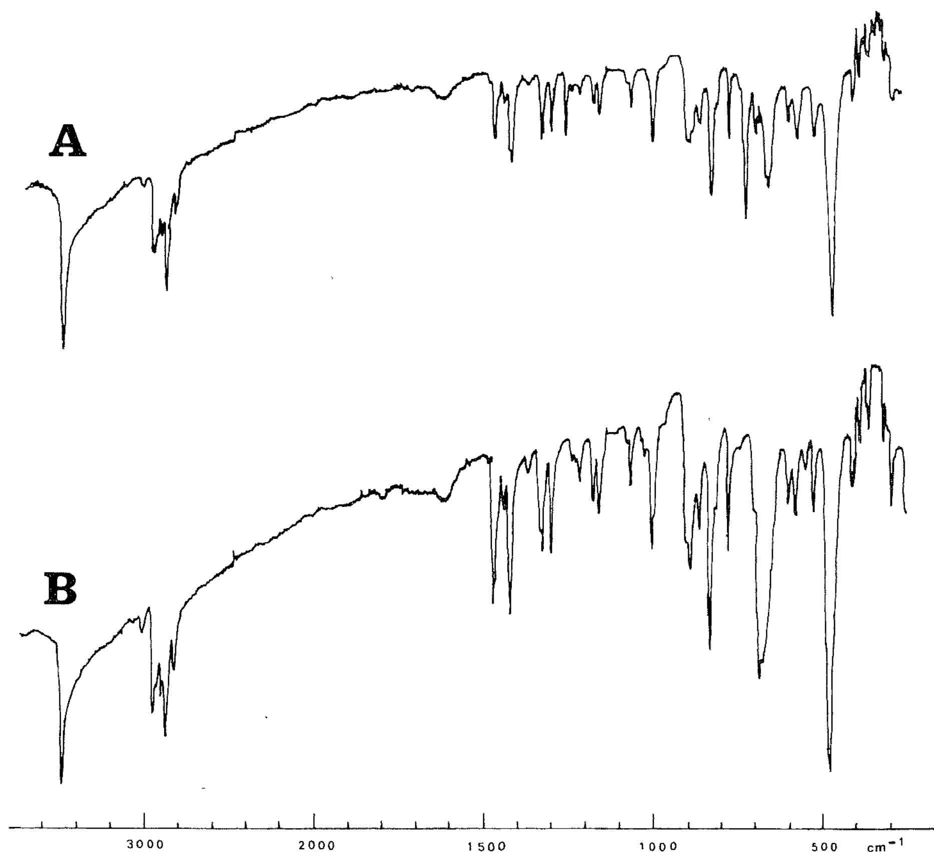



Fig. 1. — Spectres infrarouges des complexes [$(IrC_8H_{13}ClO)$, 1/2 S].
A : S = chlorure de méthylène;
B : S = benzène.

La très faible solubilité de ce complexe nous a empêché d'en faire une étude complète par RMN. Néanmoins les spectres médiocres obtenus permettent de mettre en évidence le solvant libéré et présentent un signal faible, attribué au proton du groupement OH (échangeable avec l'eau lourde), vers $1,7.10^{-6}$.

TABLEAU

*Analyses élémentaires d'échantillons fraîchement préparés.*
Les titres en iridium sont déduits des expériences d'ATG en atmosphère d'hydrogène.

| | Ir | C | H | Cl |
|---|---|---|---|---|
| $(IrC_8H_{13}ClO)$, 1/2 $C_6H_6$ : | | | | |
| calculé (%)................ | 49,17 | 33,80 | 3,86 | 9,07 |
| trouvé (%)................. | 49,2 | 33,66 | 4,03 | 8,87 |
| $(IrC_8H_{13}ClO)$, 1/2 $CH_2Cl_2$ : | | | | |
| calculé (%)................ | 48,62 | 25,82 | 3,57 | 17,93 |
| trouvé (%)................. | 47,37 | 25,94 | 3,48 | 16,04 |

La caractérisation cristallographique de ces composés a été effectuée par Tabrizi ([2]). Ils appartiennent au système orthorhombique (C *m c* $2_1$ ou C *m c*) et présentent des paramètres voisins.

Les quelques informations dont nous disposons nous permettent de proposer deux structures possibles pour l'entité (Ir $C_8H_{13}ClO$) (*fig.* 2). Toutes deux correspondent à un degré d'oxydation formel de +2 pour l'iridium, ce qui est rare pour cet élément. Il devrait lui correspondre un paramagnétisme, mais les mesures que nous avons effectuées ne sont pas concluantes.

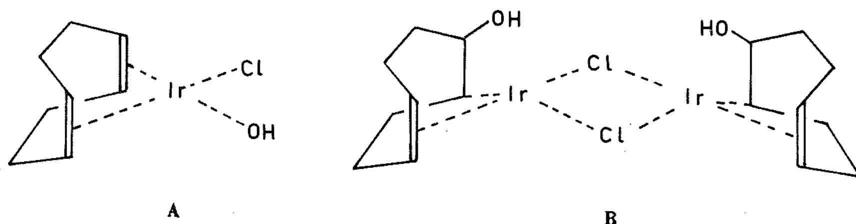



Fig. 2. — Structures proposées.

La structure A nous semble la plus plausible en fonction des résultats suivants :

— la décomposition par le cyanure de potassium ne libère que du cyclooctadiène-1.5;

— le couplage pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse n'indique également que la présence de cyclooctadiène.

Nous ne pensons pas, à la lumière des données que nous possédons, qu'il puisse s'agir d'un dérivé hydroperoxydique ou cétonique analogue à celui observé par James et Ochiai ([3]) dans le cas de l'oxydation d'un composé analogue du rhodium.

Partie expérimentale. — 1° *Préparation de* [(Ir $C_8H_{13}ClO$), 1/2 $CH_2Cl_2$]. — Dans une fiole erlenmeyer le dérivé [(Ir Cl cod)$_2$] est dissous dans le minimum de chlorure de méthylène, de telle façon que la surface de solution en contact avec l'air soit importante. La fiole est bouchée et laissée une nuit, sans agitation. Les cristaux bruns obtenus sont essorés, lavés au chlorure de méthylène et séchés à l'air.

2° *Préparation de* [(Ir $C_8H_{13}ClO$), 1/2 $C_6H_6$]. — Le dérivé [(Ir Cl cod)$_2$] est dissous à chaud dans le benzène. La suite de la préparation est identique à celle décrite ci-dessus.

3° *Analyses élémentaires.* — Les analyses élémentaires (C, H, Cl) ont été réalisées par le Service de Microanalyse (M. Dorme) du Laboratoire de Chimie organique de Synthèse de l'Université Pierre et Marie Curie.

4° *Spectres de RMN.* — Les spectres de RMN ont été obtenus en solution dans $CDCl_3$ à l'aide d'un spectromètre « Varian » T 60, avec l'aide de M[me] N. Platzer du Laboratoire de Chimie organique structurale de l'Université Pierre et Marie Curie.

(*) Séance du 17 février 1975.

([1]) R. Bonnaire, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1973.
([2]) D. Tabrizi, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1972.
([3]) B. R. James et E. Ochiai, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 975.

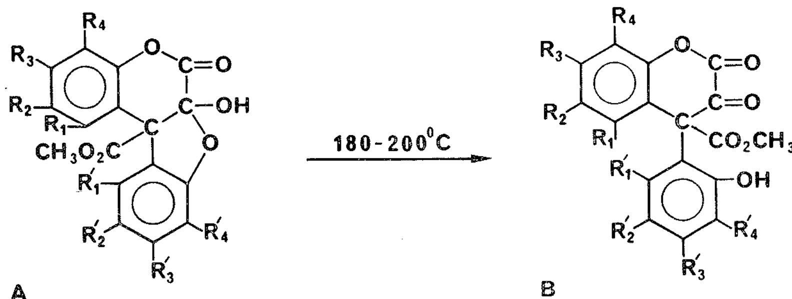
*Laboratoire de Cinétique chimique,*
*Université Pierre et Marie Curie,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du dioxosuccinate de méthyle avec les xylénols non substitués en para.* Note (*) de MM. **Joseph Morvan** et **Ernest Cerutti**, présentée par M. Georges Champetier.

Le dioxosuccinate de méthyle, en milieu acide acétique-chlorure de zinc anhydre, réagit avec deux molécules de xylénol pour donner suivant les cas une γ-lactone, une δ-lactone ou un ester diaryl-2.2 oxo-3 succinique.

La saponification ou l'hydrolyse acide de ces composés se fait généralement avec élimination d'acide oxalique : on accède ainsi soit à des acides diaryl-acétiques hydroxylés, soit aux γ-lactones correspondantes.

Les produits de condensation du dioxosuccinate de méthyle avec les phénols para-substitués ont été étudiés par E. Cerutti ([1]). Cet auteur a montré que ce dicétodiester réagit avec deux molécules de phénol pour donner des composés A qui sont des δ-lactones dérivées de l'acide hydroxy-2 méthoxycarbonyl-3 (hydroxy-2 phényl)-3 dihydro-2.3 benzo (*b*) furanne carboxylique-2.




Les substances A ne sont autres que les formes hémiacétaliques cycliques correspondant aux δ-lactones B, auxquelles elles conduisent d'ailleurs par isomérisation sous l'action de la chaleur vers 180-200°C.

Nous nous sommes proposé ici d'étudier la structure des produits susceptibles de se former en partant des quatre xylénols non substitués en para : les diméthyl-2.6; -2.5; -2.3 et -3.5 phénols. Suivant les cas, la condensation s'effectue en ortho ou en para de l'hydroxyle phénolique, ce qui nous a permis d'accéder à plusieurs types de composés. Pour la détermination de leurs structures, il a été fait très largement appel aux méthodes spectroscopiques infrarouge et RMN.

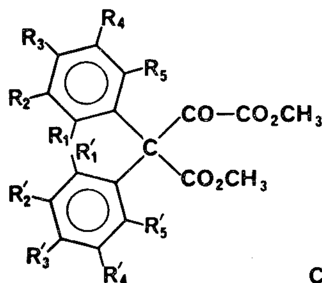
DIMÉTHYL-2.6 PHÉNOL. — La condensation ne peut avoir lieu qu'en para. On obtient le bis (hydroxy-4 diméthyl-3.5 phényl)-2.2 oxo-3 succinate de méthyle $C_1$ ($R_1 = R_5 = R'_1 = R'_5 = H$; $R_3 = R'_3 = OH$; $R_2 = R_4 = R'_2 = R'_4 = CH_3$), produit jaune F 201-202°C, avec un rendement de 60 %.

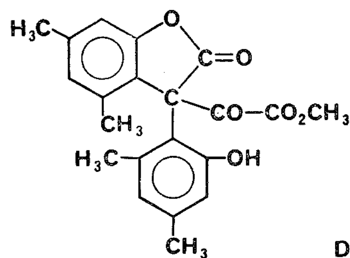
DIMÉTHYL-2.5 PHÉNOL. — On obtient également un composé de type C mais qui correspond à une condensation une fois ortho, une fois para. Ce produit $C_2$ ($R_2 = R_3 = R'_2 = R'_5 = H$; $R_5 = R'_3 = OH$; $R_1 = R_4 = R'_1 = R'_4 = CH_3$) incolore F 274-277°C n'est isolé qu'avec un rendement de 10 %.

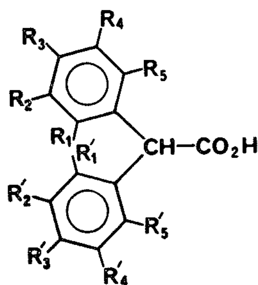
Diméthyl-2.3 phénol. — Nous avons réussi à isoler avec un rendement global de 30 % environ deux composés : l'un de type C, l'autre de type A. Le composé $C_3$ ($R_4 = R_5 = R'_4 = R'_5 = H$; $R_3 = R'_3 = OH$; $R_1 = R_2 = R'_1 = R'_2 = CH_3$) F 290°C résulte d'une double condensation en para.

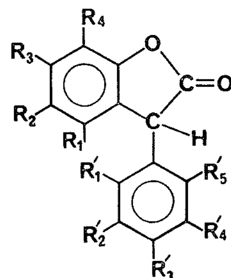
Le composé $A_3$ ($R_1 = R_2 = R'_1 = R'_2 = H$; $R_3 = R_4 = R'_3 = R'_4 = CH_3$), incolore F 207°C, résulte d'une double condensation en ortho avec élimination d'eau et de méthanol. Son spectre infrarouge est tout à fait analogue à ceux des δ-lactones A préparées par E. Cerutti ([1]) : il présente en particulier deux bandes ν (C=O) à 1 740 et 1 780 $cm^{-1}$ caractéristiques des esters et des δ-lactones de phénols. D'autre part sous l'action de la chaleur, vers 200°C, il conduit à un composé dont le spectre infrarouge est également tout à fait analogue à celui des δ-lactones B obtenues par le même auteur à partir des composés A.

Diméthyl-3.5 phénol. — La condensation s'effectue avec élimination d'eau et de méthanol mais pour donner cette fois une γ-lactone $D_4$. Cette γ-lactone, cristaux incolores F 184°C s'obtient avec un rendement de 38 %. Elle correspond au monoester méthylique de l'acide bis (hydroxy-2 diméthyl-4.6 phényl)-2.2 oxo-3 succinique. La présence du cycle γ-lactonique se manifeste en particulier par une fréquence ν (C=O) très élevée vers 1 812 $cm^{-1}$. Le composé $D_4$ est toujours accompagné de son produit d'hydrolyse acide $E_4$ ($R_2 = R_4 = R'_2 = R'_4 = H$; $R'_5 = OH$; $R_1 = R_3 = R'_1 = R'_3 = CH_3$) F 220°C, qui se forme par élimination d'acide oxalique et qui n'est autre que la γ-lactone de l'acide bis (hydroxy-2 diméthyl-4.6 phényl) acétique.



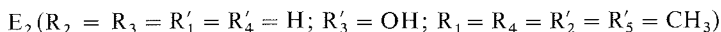



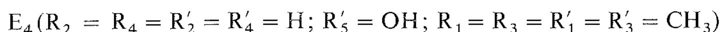




(*a*) G, esters méthyliques de F comportant un groupement méthoxyle à la place du groupement hydroxyle sur chacun des cycles benzéniques.

Les trois composés de type C ainsi que $D_4$, soumis à l'action de la potasse aqueuse, se coupent en acide oxalique et en un acide diarylacétique dihydroxylé F. Ce dernier conduit ensuite aux γ-lactones correspondantes :



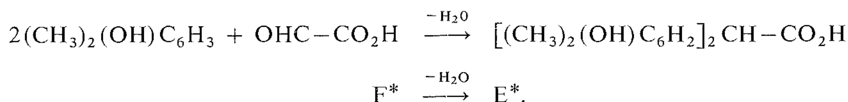
$$E_2(R_2 = R_3 = R'_1 = R'_4 = H;\ R'_3 = OH;\ R_1 = R_4 = R'_2 = R'_5 = CH_3)$$



$$E_4(R_2 = R_4 = R'_2 = R'_4 = H;\ R'_5 = OH;\ R_1 = R_3 = R'_1 = R'_3 = CH_3)$$

si l'un au moins des deux groupements hydroxyles est en ortho par rapport au carbone aliphatique. En milieu acide acétique-acide bromhydrique concentré à chaud, $D_4$ donne également la γ-lactone $E_4$.

Nous avons alors tenté de synthétiser ces acides diarylacétiques F ou leurs γ-lactones E à partir de l'acide glyoxylique (4) et du xylénol approprié traités en milieu acide acétique-chlorure de zinc anhydre.



$$2(CH_3)_2(OH)C_6H_3 + OHC-CO_2H \xrightarrow{-H_2O} [(CH_3)_2(OH)C_6H_2]_2CH-CO_2H$$

$$F^* \xrightarrow{-H_2O} E^*.$$

Toutefois nous avons eu la surprise de constater que l'acide glyoxylique ne réagit pas toujours avec les mêmes carbones du cycle phénolique que le dioxo-succinate de méthyle, comme le montre le tableau dans lequel nous avons noté E* et F* les substances obtenues à partir de l'acide glyoxylique.

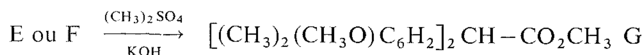
TABLEAU

| Réaction mise en œuvre | Composé obtenu | F (°C) (*) | Mode de condensation |
|---|---|---|---|
| Saponification de $C_1$ / Acide glyoxylique + diméthyl-2.6 phénol | acide diarylacétique $F_1$ | 222,5 | para-para |
| Saponification de $C_2$ | lactone $E_2$ | 171 | ortho-para |
| Acide glyoxylique + diméthyl-2.5 phénol | acide diarylacétique $F_2^*$ | 236-237 | para-para |
| Saponification de $C_3$ / Acide glyoxylique + diméthyl-2.3 phénol | acide diarylacétique $F_3$ | 273-275 | para-para |
| Hydrolyse acide ou saponification de $D_4$ | γ-lactone $E_4$ | 220 | ortho-ortho |
| Acide glyoxylique + diméthyl-3.5 phénol | γ-lactone $E_4^*$ | 260 | ortho-para |

(*) Tous les points de fusion ont été déterminés par projection sur bloc Maquenne.

Nous avons donc obtenu au total trois acides diarylacétiques comportant deux hydroxyles phénoliques en para $F_1$, $F_2^*$ et $F_3$ et trois γ-lactones correspondant à des condensations ortho-ortho : $E_4$ ou ortho-para : $E_2$ et $E_4^*$. De ces six composés, à notre connaissance seul $F_1$ [(2), (3)] est signalé dans la littérature.

La détermination des modes de condensation : ortho ou para par rapport à l'hydroxyle phénolique, du dioxosuccinate de méthyle et de l'acide glyoxylique, a été faite par étude des spectres de RMN des « dérivés méthylés » G des acides diarylacétiques F et F* ou des γ-lactones E et E*. Ces dérivés méthylés ont été préparés par action du sulfate de méthyle en milieu alcalin.



$$E \text{ ou } F \xrightarrow[KOH]{(CH_3)_2SO_4} [(CH_3)_2(CH_3O)C_6H_2]_2CH-CO_2CH_3 \quad G$$

CARACTÉRISTIQUES DES SPECTRES DE RMN DES « DÉRIVÉS MÉTHYLÉS » G OU G*, EN SOLUTION DANS $CCl_4$ (5) :

$G_2$ F 86-89°C ($R_2 = R_3 = R'_2 = R'_5 = H$ ; $R_5 = R'_3 = OCH_3$ ; $R_1 = R_4 = R'_1 = R'_4 = CH_3$).

— L'ensemble des deux doublets centré à $6{,}95.10^{-6}$ est dû à un couplage ortho (J = 7,5 Hz). Les deux singulets à 6,65 et $6{,}46.10^{-6}$ correspondent aux deux protons du second noyau benzénique. Les substitutions sont donc différentes sur les deux cycles.

$G_2^*$ F 105°C ($R_2 = R_5 = R'_2 = R'_5 = H$ ; $R_3 = R'_3 = OCH_3$ ; $R_1 = R_4 = R'_1 = R'_4 = CH_3$).

— Le spectre de RMN montre sans ambiguïté que la condensation s'est effectuée deux fois en para : équivalence magnétique des protons aromatiques deux à deux (singulets à 6,58 et $6{,}76.10^{-6}$) et des six protons des groupements méthoxyle (singulet à $3{,}77.10^{-6}$).

$G_3$ F 119°C ($R_4 = R_5 = R'_4 = R'_5 = H$ ; $R_3 = R'_3 = OCH_3$ ; $R_1 = R_2 = R_1 = R'_2 = CH_3$).

— Ici encore le spectre de RMN montre que les substitutions sur les deux cycles aromatiques sont identiques : ensemble de deux doublets centré à $6{,}68.10^{-6}$ dû à deux couples de protons aromatiques ortho équivalents (J = 9 Hz) et singulet à $3{,}79.10^{-6}$ correspondant aux six protons des deux groupements méthoxyles. Les groupements méthoxyle ne peuvent se trouver qu'en para puisque $F_3$ ne se lactonise pas,

$G_4$ F 162,5°C ($R_2 = R_4 = R'_2 = R'_4 = H$ ; $R_5 = R'_5 = OCH_3$ ; $R_1 = R_3 = R'_1 = R'_3 = CH_3$) .

— Les substitutions sur les deux cycles aromatiques sont identiques : les deux singulets à 1,88 et $2{,}26.10^{-6}$ correspondent chacun à deux méthyles équivalents et le singulet à $3{,}77.10^{-6}$ est dû à deux groupements méthoxyle équivalents. Comme $E_4$ est une lactone, les deux groupements méthoxyle se trouvent en ortho.

$G_4^*$ F 146,5°C ($R_2 = R_4 = R'_2 = R'_4 = H$ ; $R_5 = R'_3 = OCH_3$ ; $R_1 = R_3 = R'_1 = R'_5 = CH_3$).

— Un singulet à $2{,}05.10^{-6}$ correspondant à deux méthyles équivalents, deux singulets à 2,27 et $1{,}87.10^{-6}$ correspondant chacun à un méthyle et deux singulets à 3,70 et $3{,}74.10^{-6}$ attribuables chacun aux trois protons d'un groupement méthoxyle, montrent que les substitutions sont différentes sur les deux cycles aromatiques. L'un des groupements méthoxyle occupe donc une position ortho et l'autre une position para.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) E. CERUTTI, *Thèse Sciences*, Besançon, 1963; Annales Scientifiques de l'Université de Besançon. 1963, Chimie p. 1-80.

(2) ROBERT V. SMITH et MARK D. BEALOR, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3092-3096.

(3) H. H. TAKIMOTO, G. C. DENAULT et L. O. KRBECHEK, *J. Org. Chem.*, 29 (7), 1964, p. 1899-1902,

(4) Nous avons utilisé le monohydrate de l'acide glyoxylique.

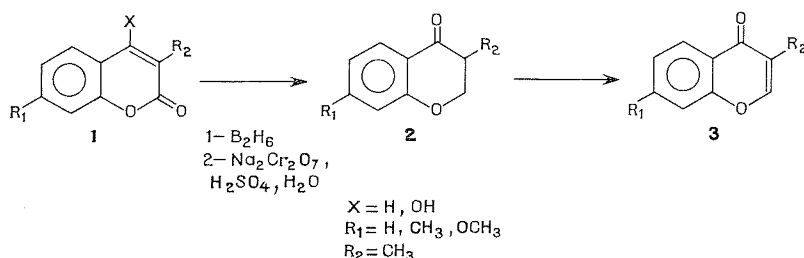
(5) Les spectres de RMN ont été déterminés avec le tétraméthylsilane comme référence interne sur un appareil « Varian » T 60.

*Institut de Chimie*
*de l'Université de Besançon,*
*32, rue Mégevand,*
*25030 Besançon Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroborations : Nouvelles synthèses de l'O-méthylformononétine, de la formononétine, de la cabreuvine et du* (±)-O-*diméthyléquol* (1). Note (*) de MM. **Berdj Serge Kirkiacharian** et **Henri Chidiac**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'application de la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique à certaines hydroxy-4 phényl-3 coumarines permet d'accéder aux isoflavanones et aux isoflavannes. Les isoflavones sont formées par déshydrogénation des isoflavanones. La synthèse totale de l'O-méthylformononétine, de la formononétine, de la cabreuvine et du (±)-O-diméthyléquol est décrite.

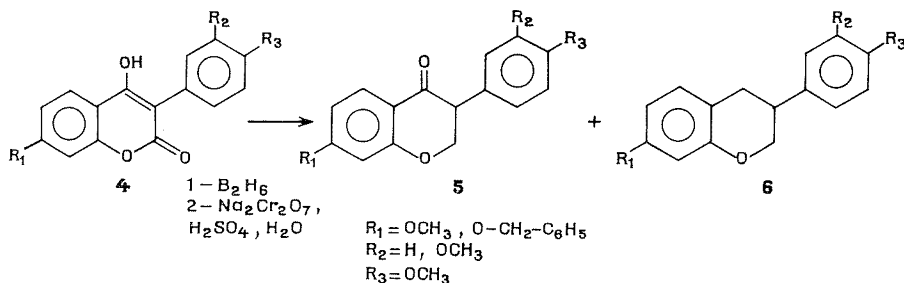
Au cours d'un précédent travail (2), l'un d'entre nous a montré que l'hydroboration suivie d'oxydation chromique des coumarines (**1** : X = H) et des hydroxy-4 coumarines (**1** : X = OH) substituées en position 3 permet d'accéder aux chromanones-4 correspondantes **2**, d'où l'on peut préparer les chromones **3**.




La généralisation de ces réactions aux phényl-3 coumarines (**1** : X = H, $R_2 = C_6H_5$) et aux hydroxy-4 phényl-3 coumarines (**1** : X = OH, $R_2 = C_6H_5$) devait permettre de préparer en une seule étape les isoflavanones (**2** : $R_2 = C_6H_5$) dont la déshydrogénation allait rendre possible la synthèse des isoflavones (**3** : $R_2 = C_6H_5$).

L'accès aux isoflavanones et aux isoflavones présente un intérêt complémentaire étant donné que de nombreux représentants de ces dérivés existent dans la nature.

Pour l'ensemble de ces raisons, la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique (3) a été effectuée dans une première étape dans le cas de quelques hydroxy-4 coumarines convenablement substituées permettant d'accéder à des dérivés naturels. De fait, elle nous a effectivement permis d'isoler les isoflavanones **5** attendues, accompagnées de produits de réduction plus poussée en l'espèce des isoflavannes **6** selon,



Notons que la formation de chromannes avait été également constatée lors de la préparation des chromanones substituées en position 3 par cette même réaction ([4]). D'autre part, la synthèse d'une phyto-alexine en l'espèce d'un isoflavanne, le (±)-O-méthylsativan (O-diméthylvestitol) avait été aussi réalisée par cette même réaction ([5]).

L'accès à des chromannes et à des isoflavannes à partir des coumarines et des hydroxy-4 coumarines, constitue donc une nouvelle synthèse de ces dérivés préparés exclusivement à ce jour par hydrogénation des chromones et des isoflavones [([6]) à ([9])].

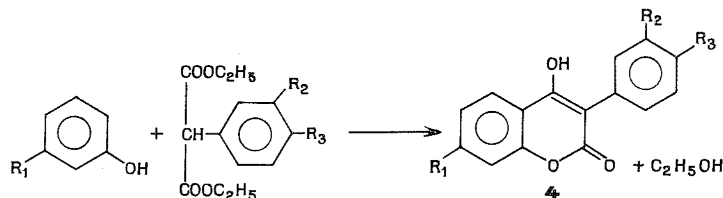
Le tableau I ci-dessous indique les hydroxy-4 coumarines **4** étudiées ayant permis d'accéder à des dérivés naturels : l'ensemble des résultats obtenus avec les phényl-3 coumarines et les hydroxy-4 phényl-3 coumarines tant par hydroboration suivie d'oxydation par l'eau oxygénée alcaline, que par hydroboration suivie d'oxydation chromique fera l'objet d'une publication détaillée ultérieure ([10]).

TABLEAU I

*Hydroxy*-4 *phényl*-3 *coumarines substituées* **4**

| | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | F (°C) |
|---|---|---|---|---|
| **4** *a*........... | $OCH_3$ | H | $OCH_3$ | 219-220 (alcool) |
| **4** *b*........... | $O-CH_2-C_6H_5$ | H | $OCH_3$ | 227-228 (alcool) |
| **4** *c*........... | $OCH_3$ | $OCH_3$ | $OCH_3$ | 210-212 (alcool) |

En vue d'effectuer la synthèse des diverses hydroxy-4 coumarines **4** *a*, **4** *b* et **4** *c* nécessaires à ce travail, nous avons fait appel à la réaction de condensation thermique selon Mentzer entre phénols et esters maloniques convenablement substitués ([11]), conformément à la réaction ci-dessous :



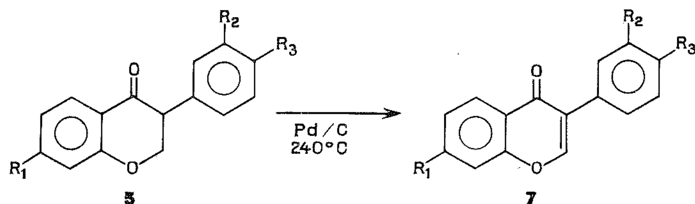

Il convient de souligner que dans le cas du dérivé **4** *b*, il s'agit à notre connaissance du premier exemple de condensation thermique de l'éther benzylique d'un phénol permettant de préparer un éther benzylique d'une hydroxy-4 coumarine. Ce résultat met en évidence la stabilité thermique du reste benzyloxy phénolique au cours de ces réactions.

TABLEAU II

| $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | Isoflavanones **5** F (°C) | Isoflavannes **6** F (°C) |
|---|---|---|---|---|
| $OCH_3$ | H | $OCH_3$ | **5** *a* : 125-126 (alcool) | **6** *a* : 113-115 (hexane-benzène) (±)-O-diméthyléquol |
| $O-CH_2-C_6H_5$ | H | $OCH_3$ | **5** *b* : 130-132 (méthanol) | **6** *b* : 122-125 (méthanol) |
| $OCH_3$ | $OCH_3$ | $OCH_3$ | **5** *c* : 136-137 (hexane-benzène) | **6** *c* : 94-95 (hexane-benzène) |

Le tableau II représente les isoflavanones **5** *a*, **5** *b* et **5** *c*, ainsi que les isoflavannes **6** *a*, **6** *b* et **6** *c* obtenus par hydroboration suivie d'oxydation chromique.

En vue d'accéder aux isoflavones 7 *a*, 7 *b* et 7 *c* la déshydrogénation des isoflavanones **5** *a*, **5** *b* et **5** *c* a été achevée par un chauffage de 2 h à 240°C en présence de charbon palladié à 10 % ([12]).




Les isoflavones obtenues sont indiquées dans le tableau III ci-dessous. Signalons que lors de la déshydrogénation de la benzyloxy-7 (méthoxy-4′ phényl)-3 isoflavanone **5** *b*, nous avons abouti à une double réaction de déshydrogénation et de débenzylation, formant directement la formononétine 7 *b*.

TABLEAU III

*Isoflavones* 7

| | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | Dérivé | F (°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| 7 *a*........ | $OCH_3$ | H | $OCH_3$ | O-méthyl-formononétine | 158-159 [([13])-([14])] (méthanol) |
| 7 *b*........ | OH | H | $OCH_3$ | Formononétine | 259-260 [([13])-([14])] (méthanol) |
| | $O-CO-CH_3$ | H | $OCH_3$ | Acétate de formononétine | 168-170 [([12])-([13])] (méthanol) |
| 7 *c*........ | $OCH_3$ | $OCH_3$ | $OCH_3$ | Cabreuvine | 164-165 ([15]) (méthanol) |

La structure de tous les dérivés préparés a été vérifiée par leurs spectres RMN, de masse et infrarouge. Les spectres infrarouges de toutes les isoflavanones présentent une bande caractéristique $\nu C = 0$ vers 1 680 $cm^{-1}$ alors que pour les isoflavones, celle-ci apparaît vers 1 640 $cm^{-1}$.

La réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique ouvre donc de nouvelles voies d'accès aux isoflavanones et aux isoflavones qui viennent s'ajouter à celles précédemment décrites par nous ([16]). Son application aux benzyl-3 hydroxy-4 coumarines a d'ores et déjà ouvert de nouvelles voies d'accès aux homoisoflavanones ([5]). Sa généralisation est actuellement en cours dans le cas des sels de chromylium, flavylium et isoflavylium ([17]).

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) Recherche subventionnée par le Conseil national de la Recherche scientifique du Liban.

(2) B. S. Kirkiacharian, G. H. Elia et G. Mahuzier, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 151 et *Chem. Comm.* (sous presse).

(3) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2951.

(4) B. S. Kirkiacharian et G. H. Elia (résultats non publiés).

(5) B. S. Kirkiacharian (à paraître).

(6) G. F. Marrian et D. Beail, *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 1586.

(7) R. B. Bradbury et D. E. White, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 871.

(8) N. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1964, p. 601.

(9) L. Farkas, A. Gottesgen, M. Nogrady et E. Antus, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1974, p. 305.

(10) B. S. Kirkiacharian et H. Chidiac (à paraître).

(11) C. Mentzer et G. Urbain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1943, p. 404 et 11, 1944, p. 171.

(12) F. E. King, T. J. King et L. C. Manning, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 563.

(13) R. B. Bradbury et D. E. White, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3447.

(14) W. Baker et coll., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1852 et 1953, p. 1860.

(15) O. R. Gottlieb et M. T. Magalhaès, *Ana. Assoc. Brazil. quim.*, 18, 1959, p. 89; *Chem. Abstr.*, 9911$^{d}$, 1960.

(16) B. S. Kirkiacharian et H. Chidiac, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 795.

(17) B. S. Kirkiacharian (recherches en cours).

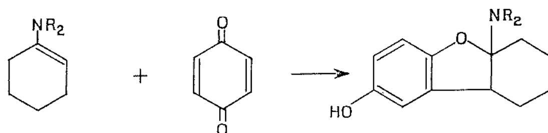
*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
*Faculté française de Médecine*
*et de Pharmacie,*
B. P. n° 115076, *Beyrouth, Liban.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation par les quinones des diamino-*1.2 *éthylènes en sels d'α-di-iminiums.* Note (*) de Mme **Lucette Duhamel** et M. **Gérard Ple**, présentée par M. Henri Normant.

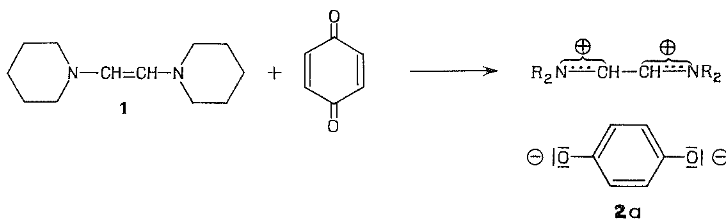
Contrairement aux énamines, qui réagissent par cycloaddition avec les quinones, les diamino-1.2 éthylènes sont oxydés en sels d'α-di-iminiums.

Les diaminoéthylènes ([1]) comme les énamines constituent des composés dont la tendance à céder des électrons à un oxydant, ou à les partager avec un acide, est beaucoup plus accusée que pour les éthyléniques simples. L'action des quinones donne un exemple de réaction dans laquelle ces deux classes de composés ont un comportement différent : les énamines réagissent comme des nucléophiles et les diaminoéthylènes comme des réducteurs.

En effet, les travaux publiés indiquent que l'action de la parabenzoquinone sur les aldo-énamines ou les cétoénamines conduit à des dihydrobenzofurannols [([2]), ([3]), ([4])] :




Or, l'action de ce même réactif sur le dipipéridino-1,2 éthylène **1**, au lieu du composé bicyclique attendu, conduit au sel d'α-di-iminium **2** *a*, avec un excellent rendement :



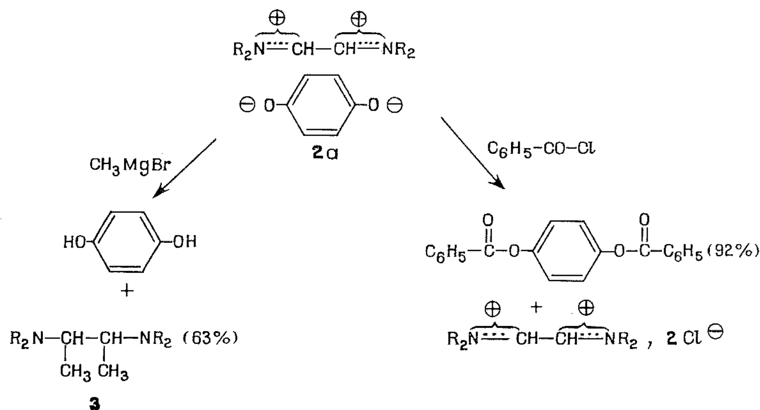

Le chloranile fournit un sel **2** *b*, analogue. Les sels d'α-di-iminiums **2** *a* et **2** *b* obtenus sont stables, à condition d'être conservés à l'abri de l'humidité. Leur structure est en accord avec leurs spectres de RMN (*voir* tableau ci-dessous) :

Sels d'α-DI-IMINIUMS $C_5H_{10}\overset{\oplus}{N}\cdots CH—CH\cdots\overset{\oplus}{N}C_5H_{10}, X^{2\ominus}$

| | $X^{2\ominus}$ | F°C | Rdt % | RMN * $C_5H_{10}N$ α | RMN * $C_5H_{10}N$ β γ | RMN * $-C_6H_4-$ | RMN * N⋯CH− |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2a** | $^{\ominus}|\overline{O}-C_6H_4-\overline{O}|^{\ominus}$ | 185 | 87 | 2,4 (m) | 1,4 (m) | 6,6 (s) | 8,6 (m) |
| **2b** | $^{\ominus}|\overline{O}-C_6Cl_4-\overline{O}|^{\ominus}$ | | 83 | 2,4 (m) | 1,4 (m) | | 8,5 (m) |

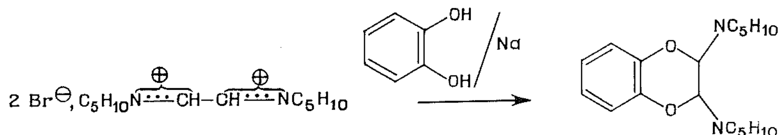
(*) RMN : R 12 « Perkin Elmer » DMSO $d_6$, TMS, $10^{-6}$; s = singulet, m = massif.

Chimiquement, les deux ions constituant le sel **2** *a* sont caractérisés de la façon suivante : par action d'un réactif de Grignard sur le sel **2** *a*, le cation est transformé en diamine **3**, tandis que l'action du chlorure de benzoyle sur ce même sel conduit au paradibenzoate de phényle avec un rendement supérieur à 90 % :




Ces réactions ont été également effectuées sur le sel d'α-di-iminium **2** *b*; les résultats obtenus sont identiques.

Rappelons que ces sels, signalés comme intermédiaires de réaction ([5]), ont été isolés sous forme de dihalogénures stables par H. Böhme, G. Auterhoff et W. Höver ([6]) et par nous-mêmes ([7]). Nous avons déjà développé leur utilisation en synthèse [([7]), ([8])]. En particulier, l'action du pyrocatéchol traité par le sodium sur un de ces sels conduit à un hétérocycle oxygéné dont les caractéristiques sont différentes de celles du composé **2** *a* ([8]) :




Partie expérimentale. — *Sels d' α-di-iminiums* **2** *a*. — On ajoute 2 g (0,01 M) de dipipéridino-1,2 éthylène **1** dissous dans 25 cm³ de benzène anhydre, en 30 mn, à température ambiante et sous atmosphère d'azote sec, à une solution de 1,1 g (0,01 M) de para-benzoquinone dans 25 cm³ de benzène anhydre. Après 24 h d'agitation, **2** *a* est obtenu sous forme d'un précipité brun, qui est recristallisé dans l'acétone anhydre.

Le sel **2** *b* est préparé selon un processus analogue, mais la durée du contact avec agitation n'est que de 2 h.

(*) Séance du 23 décembre 1974.

(1) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Ple, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4423 (pli cacheté déposé le 17 octobre 1967).

(2) M. E. Kuehne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1961, p. 837.

(3) K. C. Brannox, R. D. Burpitt, H. E. Davis, H. S. Pridgen et J. G. Thweatt, *J Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2579.

(4) H. Mazarguil et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3874.

(5) A. Halleux et H. G. Viehe, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 1726.

(6) H. Böhme, G. Auterhoff et W. Höver, *Chem. Ber.*, 104, 1971, p. 3350.

(7) (*a*) G. Ple, *Thèse 3e cycle*, Rouen, 1969; (*b*) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Ple, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 751.

(8) (*a*) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Ple, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 85; (*b*) G. Ple, *Thèse es-Sciences Physiques*, Rouen, 1972.

*Laboratoire de Chimie organique,*
*Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen,*
B. P. n° 67,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des azotures organiques sur les germylphosphines et les germaphospholannes.* Note (*) de MM. **Jean Escudié**, **Claude Couret** et **Jacques Satgé**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactions stœchiométriques des azotures de phényle ou de méthyle avec les germylphosphines et les germaphospholannes conduisent, par insertion de nitrènes RN dans la liaison Ge-P, à des aminophosphines N-germaniées qui se transposent thermiquement en phosphinimines germaniées.

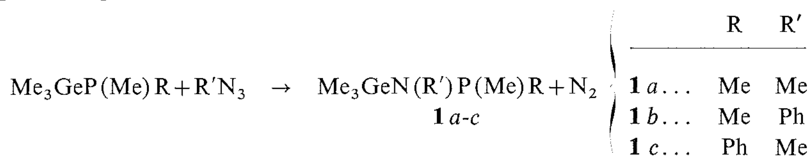
L'action d'une deuxième molécule d'azoture permet d'observer la formation d'aminophosphinimines germaniées à enchaînement $\rangle Ge-\overset{|}{N}-\underset{|}{\overset{|}{P}}=N-$.

Dans le cas du produit d'addition $Me_3GeN(Me)P(=NMe)Me_2$, une étude de RMN dynamique a permis de mettre en évidence l'existence d'un échange rapide des deux atomes d'azote.

Une confirmation de cet échange est apportée par l'étude des composés mixtes obtenus après addition consécutive de nitrènes différemment substitués sur les germylphosphines.

De nombreuses réactions d'insertion de réactifs insaturés **1-1** [(1), (2)], **1-2** et **1-4** [(1), (3), (4)] dans la liaison germanium-phosphore ont été réalisées. Aucune addition dipolaire **1-3** n'a cependant été signalée à ce jour. De telles réactions pouvaient être envisagées dans l'action des azotures organiques sur les germylphosphines et les germaphospholannes. En fait ces réactions ne conduisent pas aux produits d'addition **1-3** attendus.

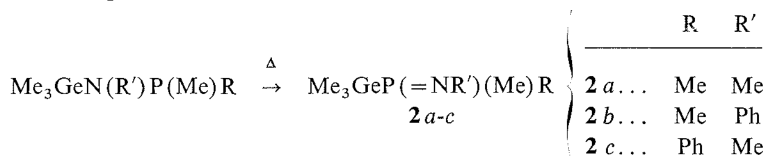
Ainsi l'addition des azotures de méthyle ou de phényle aux germylphosphines (5) conduit, par insertion des nitrènes correspondants dans la liaison Ge—P, à des aminophosphines N-germaniées :



$$Me_3GeP(Me)R + R'N_3 \rightarrow \underset{\mathbf{1}\,a\text{-}c}{Me_3GeN(R')P(Me)R} + N_2$$

| | R | R′ |
|---|---|---|
| **1** *a*... | Me | Me |
| **1** *b*... | Me | Ph |
| **1** *c*... | Ph | Me |

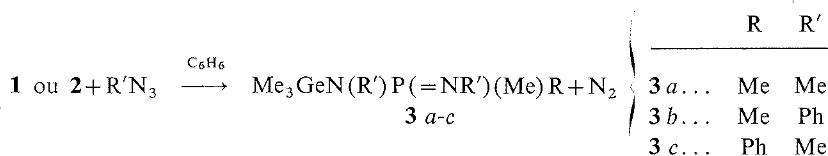
Les aminophosphines ainsi obtenues se transposent ensuite par simple chauffage en phosphinimines germaniées :



$$Me_3GeN(R')P(Me)R \xrightarrow{\Delta} \underset{\mathbf{2}\,a\text{-}c}{Me_3GeP(=NR')(Me)R}$$

| | R | R′ |
|---|---|---|
| **2** *a*... | Me | Me |
| **2** *b*... | Me | Ph |
| **2** *c*... | Ph | Me |

L'addition ultérieure d'une deuxième molécule d'azoture aux produits d'addition **1** ou **2**, conduit à des aminophosphinimines germaniées à enchaînement $\rangle Ge-\overset{|}{N}-\underset{|}{\overset{|}{P}}=N$ :



$$\mathbf{1} \text{ ou } \mathbf{2} + R'N_3 \xrightarrow{C_6H_6} \underset{\mathbf{3}\,a\text{-}c}{Me_3GeN(R')P(=NR')(Me)R} + N_2$$

| | R | R′ |
|---|---|---|
| **3** *a*... | Me | Me |
| **3** *b*... | Me | Ph |
| **3** *c*... | Ph | Me |

Des aminophosphines N-métallées et des phosphinimines N-métallées et P-métallées ont déjà été décrites [(7) à (10)] mais obtenues par d'autres voies.

Notons que Schumann et coll., dans l'action de l'azoture de phényle sur les diphényl-(triphénylstannyl- et plombyl) phosphines $Ph_3MPPh_2$ (M = Sn, Pb), ont uniquement observé la formation des dérivés de diaddition (aminophosphinimines stanniques et plombiques (11).

Les spectres de RMN du proton des composés **3** *a* et **3** *c* offrent la particularité de présenter un signal unique (doublet) pour les deux méthyles liés aux atomes d'azote. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un échange rapide des deux groupements méthylamino, équilibre initié par l'attaque nucléophile de l'azote du groupement P=N sur l'atome de germanium, suivie d'un transfert électronique concerté à quatre centres :

$$\begin{array}{c} Me_3Ge - NMe \\ MeN = P(Me)R \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} Me_3Ge \cdots NMe \\ MeN - P(Me)R \end{array}$$

La confirmation de ce mécanisme est apportée par l'étude du spectre de RMN $^1H$ à basse température du dérivé **3** *a*, dans lequel on note vers −85°C la disparition complète du doublet initial et l'apparition de deux nouveaux doublets distincts attribuables aux deux groupements méthylamino inéquivalents.

L'obtention du même composé mixte **3** *d* après addition consécutive alternée de nitrènes différemment substitués (MeN et PhN) sur $Me_3GePMe_2$ constitue un argument supplémentaire en faveur de ce mécanisme :

$$Me_3GePMe_2 \xrightarrow[-N_2]{PhN_3} 1b \xrightarrow{\Delta} 2b \xrightarrow[-N_2]{MeN_3} Me_3GeN(Me)P(=NPh)Me_2 \ (\mathbf{3d})$$

$$Me_3GePMe_2 \xrightarrow[-N_2]{MeN_3} 1a \xrightarrow{\Delta} 2a \xrightarrow[-N_2]{PhN_3} Me_3GeN(Ph)P(=NMe)Me_2 \ (\mathbf{3e}) \rightarrow \mathbf{3d}$$

La présence d'un phényle sur l'un des atomes d'azote diminue le pouvoir nucléophile de ce dernier ; l'équilibre est de ce fait totalement déplacé entraînant la formation exclusive de l'aminophosphinimine germaniée **3** *d* :

$$\begin{array}{c} Me_3Ge - NPh \\ MeN = PMe_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} Me_3Ge \quad NPh \\ MeN - PMe_2 \end{array}$$

Des réactions du même type ont été observées dans l'action de l'azoture de méthyle sur le diméthylgerma-2, phényl-1, phospholanne :

$$\text{Ph-P(cycle)GeMe}_2 \xrightarrow[-N_2]{MeN_3} \mathbf{4a} \xrightarrow{\Delta} \mathbf{4b}$$

$$\mathbf{4a} \text{ ou } \mathbf{4b} \xrightarrow[-N_2]{MeN_3} \mathbf{4c}$$

Signalons que le spectre de RMN[1]H de l'aminophosphinimine germaniée **4** *c* présente cette fois deux doublets NMe distincts, l'établissement de l'état de transition à quatre centres, qui intervient dans l'échange rapide des deux atomes d'azote, étant impossible dans le cas de cet hétérocycle.

| Composé | É (°C) (mmHg) | Infrarouge $\nu_{P=N}$ (cm$^{-1}$) | RMN $^1$H (Solvant $C_6H_6$; $\delta.10^{-6}$ ref. int. TMS; J. Hz) $\delta_{Me_3Ge}$ J (Me—P) | $\delta_{PMe_2}$ J (Me—P) | $\delta_{Me-N-P}$ J (Me—P) | $\delta_{Me-N=P}$ J (Me—P) | RMN$^{31}$P ($\delta.10^{-6}$ ref. ext. $H_3PO_4$ Solvant $C_6H_6$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** *a*... | – | – | 0,37 (d)<br>0,6 | 1,27 (d)<br>7,0 | 3,17 (s) | – | −24 |
| **1** *b*... | – | – | 0,57 (d)<br>0,9 | 1,36 (d)<br>6,6 | – | – | −29,5 |
| **1** *c*... | – | – | 0,51 (d)<br>0,8 | 1,72 (d)<br>(PMe)<br>7,0 | 3,23 (s) | – | +12,5 |
| **2** *a*... | $49/_{10}$ | 1 246 | 0,28 (d)<br>0,7 | 1,03 (d)<br>5,5 | – | 2,40 (d)<br>6,0 | −23 |
| **2** *b*... | $60/_{0,3}$ | 1 230 | 0,32 (d)<br>0,5 | 0,93 (d)<br>6,6 | – | – | −15,5 |
| **2** *c*... | $88/_{0,4}$ | 1 243 | 0,36 (d)<br>0,6 | 1,38 (d)<br>(PMe)<br>5,6 | – | 2,33 (d)<br>6,0 | −37,5 |
| **3** *a*... | $78/_{13}$ | 1 241 | 0,43 (s)<br>– | 1,15 (d)<br>12,0 | 2,64 (d)<br>19,0 | | −27 |
| **3** *b*... | $160/_{0,4}$<br>PF 80-83 | 1 238 | 0,35 (s) | 1,18 (d)<br>12,75 | – | - | −14 |
| **3** *c*... | $112/_{0,4}$ | 1 210 | 0,43 (s) | 1,43 (d)<br>(PMe)<br>13,0 | 2,67 (d)<br>19,0 | | −23 |
| **3** *d*... | Décompos.<br>~ 100° | 1 246 | 0,37 (s) | 1,18 (d)<br>12,5 | 2,24 (d)<br>13,5 | – | −17,5 |
| **4** *a*... | – | – | 0,52 (s)<br>($Me_2Ge$) | – | 3,35 (d)<br>0,5 | – | −34 |
| **4** *b*... | $110/_{0,7}$ | 1 238 | 0,22 (d)<br>0,85<br>($Me_2Ge$) | – | – | 2,82 (d)<br>15,5 | −70,5 |
| **4** *c*... | $138/_{0,4}$ | 1 240 | 0,27 (s)<br>($Me_2Ge$) | – | 2,41 (d)<br>13,0 | 3,28 (d)<br>26,0 | −23,5 |

Les micro-analyses des dérivés isolés sont satisfaisantes.

Dans le tableau ci-dessus sont rassemblés les dérivés obtenus avec leurs principales caractéristiques physicochimiques.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

(1) M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Willey, Interscience, New York, N. Y., 1971.

(2) C. Couret, J. Escudié, P. Rivière, J. Satgé et G. Redoulès, *J. Organometal. Chem.*, 84, 1975, p. 191.

(3) C. Couret, *Thèse*, Toulouse, 1973.

(4) C. COURET, J. ESCUDIÉ, J. SATGÉ, NGUYEN TRONG ANH et G. SOUSSAN, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

(5) $Me_3GePMe_2$ a été préparé d'une manière analogue à $Me_3SiPMe_2$ (6) par action du triméthylchlorogermane $Me_3GeCl$ sur le lithien $Me_2PLi$ obtenu par clivage de la diphosphine $Me_2PPMe_2$ par le lithium.

$Me_3GeP$ (Me) Ph a été préparé par action du triméthylchlorogermane sur le méthyl-phenylphosphure de lithium Me (Ph) PLi.

(6) R. GOLDSBERRY et KIM KOHN, *Inorg. Synth.*, 10, 1971, p. 26.

(7) O. SCHMITZ-DU-MONT et W. JANSEN, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7, (5), 1968, p. 382.

(8) O. J. SCHERER et G. SCHIEDER, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 4184.

(9) O. J. SCHERER et W. GICK, *Chem. Ber.*, 104, 1971, p. 1490.

(10) R. KEAT, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 1795.

(11) H. SCHUMANN et A. ROTH, *J. Organometal. Chem.*, 11, 1968, p. 125.

*Laboratoire des Organominéraux,*
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse.*

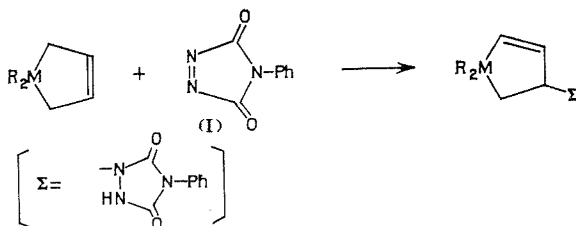
CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction d'ène-synthèse à la préparation de sila (ou germa)-1 cyclopentènes-2*. Note (*) de MM. **Michel Lesbre**, **André Laporterie**, **Jacques Dubac** et **Georges Manuel**, présentée par M. Henri Normant.

La phényl-4 triazoline-1.2.4 dione-3.5 transforme en solution benzénique, à la température ambiante, les sila (ou germa)-1 cyclopentènes-3 en sila (ou germa)-1 cyclopentènes-2. L'étude de la réaction d'ène-synthèse sur des dérivés substitués mixtes a permis de proposer un processus concerté stéréosélectif.

Au cours d'un travail antérieur, portant sur la réaction *d'ène-synthèse* appliquée à la chimie organosilicique ([1]), nous avons montré que le vinyl-trichlorosilane se comportait comme un *énophile*, et que les *ènes* siliciés du type allylsilane (linéaires ou cycliques) réagissaient avec les énophiles classiques pour conduire à des adduits du type vinylsilane. Cette réaction, impliquant la migration de la double liaison carbone-carbone, présente un intérêt tout particulier pour l'obtention de sila-1 cyclopentènes-2, difficilement accessibles par d'autres voies [([2]), ([3])].

Nous décrivons ici l'action de la phényl-4 triazoline-1.2.4 dione-3.5 (I), connue pour son excellent pouvoir diénophile et énophile [([4]), ([5])] sur les sila (ou germa)-1 cyclopentènes-3.

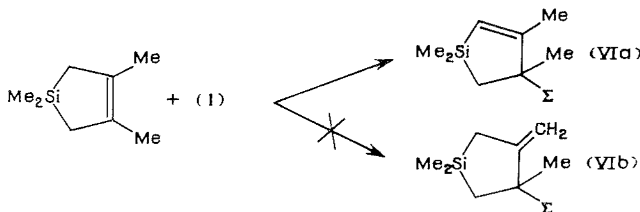
RÉSULTATS. — En solution benzénique et à la température ambiante, l'azoïque (I) réagit sur le diméthyl (ou diphényl)-1.1 sila (ou germa)-1 cyclopentène-3 [([6]), ([7])] pour donner avec un rendement élevé le sila (ou germa)-1 cyclopentène-2 correspondant :




$$M = Si; \quad R = Me(II), \ Ph(III);$$

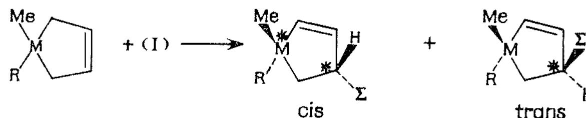
$$M = Ge; \quad R = Me(IV), \ Ph(V).$$

L'action de l'énophile (I) sur le tétraméthyl-1.1.3.4 sila-1 cyclopentène-3 ([6]) est régiosélective et conduit exclusivement à l'α-silacyclopentène (VI *a*) (*voir* critères spectroscopiques) :



La réaction d'ène-synthèse intracyclique que nous proposons pour accéder aux α-silacyclopentènes peut donc être généralisée au cas des dérivés substitués sur les carbones 3 et 4.

L'analyse stéréochimique de cette réaction, à partir de β-sila cyclopentènes disubstitués mixtes sur l'hétéroatome, montre qu'elle est stéréosélective. L'action du composé (I) sur le méthyl-1 phényl-1 sila-1 cyclopentène-3 [6] et sur les méthyl-1 *t* (ou iso)-butyl-1 germa-1 cyclopentènes-3 conduit à un mélange de deux diastéréoisomères, contenant préférentiellement l'un d'entre eux (60 à 95 %) :

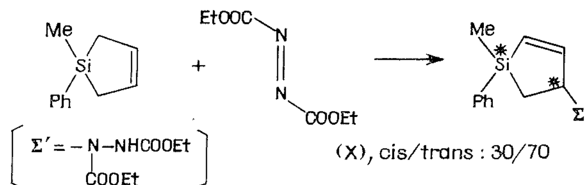



M = Si, R = Ph (VII), *cis/trans* : 30/70;

M = Ge, R = *i*-Bu (VIII), *cis/trans* : 40/60;

M = Ge, R = *t*-Bu (IX), *cis/trans* : 5/95.

Nous avons vérifié que la stéréosélectivité de ces réactions n'est pas due à la structure cyclique *cis* de l'énophile (I) : l'azodicarboxylate d'éthyle, qui aurait une configuration *trans* privilégiée [8], conduit lui aussi à un stéréoisomère préférentiel avec le méthyl-1 phényl-1 sila-1 cyclopentène-3 :




CRITÈRES SPECTROSCOPIQUES. — Les spectres de résonance magnétique protonique de ces composés confirment sans ambiguïté les structures proposées (tableau). Le cycle α-cyclopenténique se caractérise pour les dérivés (II) à (V) et (VII) à (X) par deux systèmes ABX résultant du couplage du proton C–H à la fois avec les protons $M-CH_2$ intracycliques, et les protons éthyléniques. Le spectre du produit (VI), en accord avec la structure (VI *a*), exclut la présence du méthylène silacyclopentane (VI *b*) : un proton éthylénique ($\delta = 5{,}6.10^{-6}$) couplé à trois protons méthyliques ($\delta = 1{,}85.10^{-6}$; J = 1,5 Hz), figure caractéristique de l'enchaînement $CH=C-CH_3$.

TABLEAU

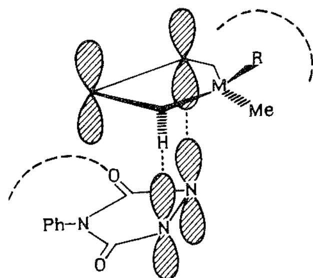
*Caractéristiques de RMN des α-silacyclopentènes (II) à (X).*

| Composé | $\delta_{C=CH}$ [d] | $\delta_{M-Me}$ | Composé | $\delta_{C=CH}$ [d] | $\delta_{M-Me}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| (II) [a].... | 6,5 (2p) | 0,27 (3p); 0,20 (3p) | (VII) [a].. | 6,6 (2p) | 0,56 (2,1p); 0,50 (0,9p) |
| (III) [b]... | 6,8 (2p) | – | (VIII) [a]. | 6,8 (2p) | 0,40 (1,8p) ; 0,33 (1,2p) |
| (IV) [a]... | 6,55 (2p) | 0,43 (3p); 0,37 (3p) | (IX) [a]... | 6,6 (2p) | 0,40 (2,85p); 0,33 (0,15p) |
| (V) [b].... | 6,8 (2p) | – | (X) [c].... | 6,5 (2p) | 0,47 (2,1p) ; 0,42 (0,9p) |
| (VI *a*) [b]. | 5,6 (1p) | 0,20 (6p) | | | |

Déplacements chimiques ($\delta.10^{-6}$) par rapport au TMS, dans les solvants [a] $CD_3COCD_3$ [b] $CD_3SOCD_3$, [c] $CCl_4$; [d] centre de la partie AB du système ABX pour (II) à (V) et (VII), à (X) ($J_{AB}$ = 10 Hz; $J_{AX} \simeq J_{BX}$ = 2 Hz); pour (VI *a*), quartet, ($J_{AX}$ = 1,5 Hz).

Pour les composés (VII) à (X), le dosage des stéréoisomères *cis* et *trans* est réalisé à partir des intensités relatives des singulets des groupes méthyles non équivalents liés à l'hétéroatome. Le singulet à champ faible est toujours le plus intense, ce qui indiquerait la même configuration pour les stéréoisomères préférentiels. D'autre part, lors de la réaction entre l'azodicarboxylate d'éthyle et le triméthyl-allylsilane ([1]), nous avons séparé les isomères *cis* et *trans* éthyléniques, et observé que le groupement $-N(COOEt)-NHCOOEt$ provoquait un déblindage des groupes méthyles liés au silicium dans l'isomère *cis*. Compte tenu de cette observation et des relations spatiales comparables dans le composé (X), on peut attribuer le singulet du groupe Si—Me déblindé au stéréoisomère dans lequel ce groupe est en *cis* par rapport au substituant Σ, c'est-à-dire au stéréoisomère *trans*. Les réactions d'ène-synthèse précédentes conduiraient par conséquent aux stéréoisomères (VII) à (X) *trans* les moins encombrés.

Ces résultats, associés aux études cinétiques en cours, montrent pour le diméthyl-1.1 sila-1 cyclopentène-3 une réactivité comparable à celle du cyclopentène vis-à-vis d'énophiles usuels, et permettent d'envisager pour ces réactions d'ène-synthèse un mécanisme concerté analogue à celui généralement admis ([5]). On sait d'autre part ([9]) que le cyclopentène réagit sur l'anhydride maléique préférentiellement par l'intermédiaire d'un état de transition *endo*. La phényltriazoline dione (I) pourrait donner lieu à un mécanisme concerté comparable. A partir des méthyl-1 phényl (ou butyl)-1 sila (ou germa)-1 cyclopentènes-3, ce mécanisme ferait intervenir quatre états de transition *endo* ou *exo*, *cis* ou *trans* par rapport au substituant R, dont deux seraient défavorisés par empêchement stérique (*endo*-R-*cis* et *exo*-R-*cis*).




Le schéma ci-dessous représente l'approche *endo* la plus favorable, dans laquelle R est en *trans* par rapport à l'énophile (I). Cet état de transition expliquerait la formation prédominante des isomères *trans* (VII), (VIII) et (IX).

(*) Séance du 3 février 1975.

([1]) A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 375.
([2]) G. Manuel, P. Mazerolles et J. C. Florence, *J. Organometal. Chem.*, 30, 1971, p. 5.
([3]) G. Manuel, P. Mazerolles et J. M. Darbon, *J. Organometal. Chem.*, 59, 1973, C 7.
([4]) R. C. Cookson, S. S. H. Gilani et I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc.*, (C), 1967, p. 1905.
([5]) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 8, 1969, p. 556.
([6]) G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Syn. React. Inorg. Metal. Org. Chem.*, 4 (2), 1974, p. 133.
([7]) G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J. P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, 61, 1973, p. 147.
([8]) W. A. Thaler et B. Franzus, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2226.
([9]) J. A. Berson, R. G. Wahl et H. D. Perlmutter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 187.

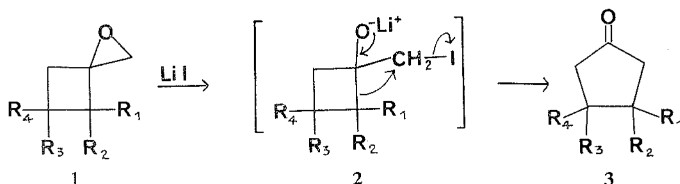
*Laboratoire des Organométalliques*
*Université Paul Sabatier*,
118, *route de Narbonne*,
31077 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation de cyclopentanones à partir des oxa-*1 *spiro* [2.3] *hexanes.* Note (*) de Mme **Marie-Louise Leriverend** et M. **Pierre Leriverend**, présentée par M. Henri Normant.

Les oxa-1 spiro [2.3] hexanes sont isomérisés quantitativement en cyclopentanones par action catalytique de l'iodure de lithium. En particulier, la régiosélectivité de la réaction en fait une voie d'accès commode aux cyclopentanones tétrasubstituées en positions 3,3 et 4,4.

Dans une précédente publication (1) nous avons montré la diversité des voies que peuvent prendre les transpositions des *oxa*-1 *spiro* [2.3] *hexanes* **1** *a*, **1** *b*, **1** *c* en présence d'éthérate de trifluorure de bore : elles conduisent soit au cyclobutane-carboxaldéhyde en partant de **1** *a*, soit à un produit de régression de cycle et (ou) à un tétrahydrofuranne en partant des oxa-1 spirohexanes gem-diméthylés **1** *b* et **1** *c* et l'obtention de ces produits variés peut s'expliquer par la formation intermédiaire de carbocations cyclobutyles (1).

En poursuivant cette étude, nous nous sommes intéressés à un autre acide de Lewis : l'iodure de lithium, car son action peut être fort différente de celle de $F_3B$ : $OEt_2$ vis-à-vis de mêmes époxydes (2). *La méthode expérimentale est simple :* on chauffe à reflux du solvant une solution à 10 % de l'époxyde **1** dans le chlorure de méthylène, en présence d'un cristal de LiI à 1,5 $H_2O$. (Les oxirannes **1** *a*, **1** *b*, **1** *d* ont été préparés par époxydation des méthylènecyclobutanes, **1** *c* et **1** *e* par épiméthylénation des cyclobutanones). On suit l'avancement de la réaction en enregistrant de temps à autre le spectre de RMN de la solution : on peut ainsi constater la disparition progressive du signal des protons du $-CH_2-O$ (vers $2{,}7.10^{-6}$ avec le TMS comme référence interne). Quand la réaction est terminée ce qui demande de 6 h pour **1** *a* (non substitué) à 75 h pour **1** *d* et **1** *e* (tétrasubstitués), le spectre infrarouge de la solution indique dans tous les cas une bande intense vers 1 730 $cm^{-1}$ caractéristique de la vibration $\nu_{C=O}$ des cyclopentanones. Alors, après élimination du solvant, le résidu est analysé par CPV et on constate que le produit formé est, dans chaque cas, unique. Il a ensuite été identifié par comparaison à un échantillon authentique de la cyclopentanone appropriée.




**1** *a* : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$;

**1** *b* : $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = R_4 = CH_3$;

**1** *c* : $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = H$;

**1** *d* : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$;

**1** *e* : $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$; $R_4 = p$ tolyle.

L'explication la plus simple de ces résultats consiste à postuler la formation intermédiaire d'un α-iodoalcoolate de lithium **2** (8) par attaque nucléophile de $I^-$ sur le carbone primaire de l'oxiranne et, l'iode jouant maintenant le rôle d'exiphile, son départ entraîne

la formation de la cyclopentanone **3**; mais cela ne suffit pas pour tout expliquer : en effet, la même réaction effectuée dans les mêmes conditions sur les *époxydes de méthylène cyclopentane* et de *méthylène cycloheptane* laisse ces produits inchangés au bout de 125 h et, si l'on opère au reflux du tétrachlorure de carbone, l'époxyde de méthylène cyclopentane conduit à un mélange en proportions sensiblement égales de *cyclopentane carboxaldéhyde* et de *cyclohexanone* alors que l'époxyde de méthylène cycloheptane se transpose « normalement » en *cycloheptane carboxaldéhyde*; la taille du cycle joue donc un rôle déterminant : on sait (3) que les oxa-1 spiropentanes se transposent quasi spontanément en cyclobutanones; on vient de montrer que les oxa-1 spiro [2.3] hexanes s'isomérisent facilement en cyclopentanones et que pour les cycles de plus grande taille, cette même transposition devient beaucoup difficile. Ainsi la grande tension de cycle des cyclopropanes et cyclobutanes est elle la force motrice non seulement nécessaire à l'extension des oxa-1 spiropentanes et oxa-1 spiro [2.3] hexanes respectivement en cyclobutanones et cyclopentanones, mais encore suffisante pour éliminer la réaction « normale » de transposition en aldéhydes.

Par ailleurs, il faut noter la *totale régiosélectivité* de cette réaction dans les cas où elle peut se manifester (à partir de **1** *c*, **1** *d*, **1** *e*); si la migration observée est ici celle de la liaison la plus substituée, où la densité électronique est la plus forte, il convient de rappeler que cela n'est pas habituel puisque les transpositions du type pinacolique décrites par exemple dans le cas de la désamination nitreuse d'aminométhyl-1 cyclobutanols substitués (4) conduisent à des mélanges de cyclopentanones.

En résumé, ces deux facteurs : l'unicité de la transposition, jointe à sa totale régiosélectivité, en font un moyen d'agrandissement de cycle des cyclobutanones en cyclopentanones d'autant plus intéressant que les méthodes connues pour effectuer cette extension sont encore assez rares [(4), (5)]. Ainsi nous avons facilement transformé avec un rendement global de 78 % la *p-tolyl*-3 *triméthyl*-2, 2, 3 *cyclobutanone* en *β-cuparénone* **3** *e* et la *tétraméthyl*-3.3.4.4 *cyclobutanone* en *tétraméthyl*-3, 3, 4, 4 *cyclopentanone* **3** *d*, cyclanones par ailleurs difficiles d'accès [(6), (7)].

Nos travaux actuels continuent l'exploitation en synthèse de cette transposition.

Le Pr. Yves Noël nous a apporté toute son aide au cours de la réalisation de ce travail.

(*) Séance du 3 février 1975.

(1) M. L. Leriverend, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 755.

(2) B. Rickborn et R. M. Gerkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1693.

(3) (*a*) B. M. Trost et M. J. Bogdanowicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 5321; (*b*) J. Salaun B. Garnier et J. M. Conia, *Tetrahedron*, 30, 1973, p. 1413.

(4) C. D. Gutsche et D. Redmore, *Carbocyclic Ring Expansion Reactions*, Academic Press, New York, 1968, p. 64.

(5) P. Abley, J. E. Byrd et J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2591.

(6) (*a*) C. K. Ingold et C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 365, (*b*) M. L. Leriverend, *Thèse*, Caen, 1969, C. N. R. S., n° A.O. 3396.

(7) P. Leriverend, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3498.

(8) J. K. Heerem, T. C. Flood et R. H. Cunningham, *J. Organometal. Chem.*, 9, 1967, p. 18.

*Université de Caen,*
*Département de Chimie,*
*Laboratoire de Synthèse organique,*
5, *avenue d'Edimbourg,*
14032 *Caen Cedex.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## CHIMIE PHYSIQUE. — *Défauts de coalescence des lacunes de trempe dans un alliage cuivre-argent.*

Note (*) de MM. **Philippe Le Blanc**, **Marc Condat** et **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude d'un alliage de cuivre à 2 % d'argent a montré que la précipitation de l'argent ne modifie pas sensiblement la nature des défauts de coalescence des lacunes hors d'équilibre obtenus par trempe. La germination des boucles de Shockley dans les boucles de Frank est facilitée par la présence des précipités. La morphologie des boucles parfaites reflète exactement celle des boucles imparfaites dont elles proviennent sauf dans les derniers stades du recuit où elles perdent leur forme géométrique au cours de leur montée.

Les défauts résultant de l'élimination de lacunes en sursaturation ont été étudiés surtout dans des métaux purs ou faiblement alliés ([1]). Des études de solutions solides plus concentrées ont été faites dans des systèmes tels que Cu-Al ou Cu-Si où de fortes variations d'énergie de défaut d'empilement accompagnent la variation de concen-

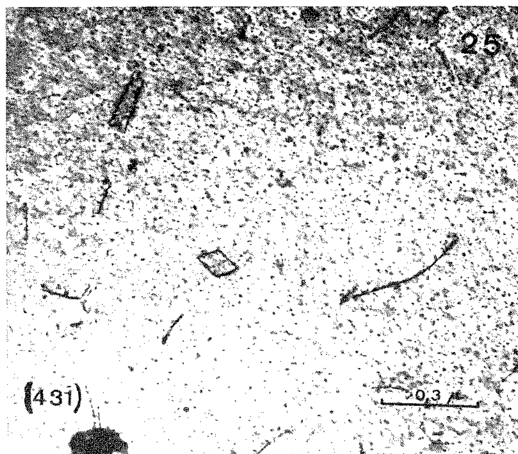



Fig. 1. — Alliage de cuivre contenant 2 % at. d'argent trempé et revenu 1 h à 300°C.

tration [([2]), ([3]), ([4])]. Enfin des études ont été faites dans des cas où l'ordre à courte ou longue distance s'établit en même temps que les lacunes s'éliminent [([5]), ([6]), ([7])]. Nous décrivons ici un alliage où une précipitation a lieu au cours du recuit.

Un alliage de cuivre à 2 % at. d'argent a été trempé à l'eau depuis 1 028°C, température où il est homogène. Les échantillons de 0,08 mm d'épaisseur après décapage ont été recuits à des températures inférieures ou égales à 400°C, domaine de température où la quasi-totalité de l'argent précipite : à 200°C par exemple, la solubilité de l'argent est inférieure à 0,06 % at. Après amincissement électrolytique les échantillons sont observés avec un microscope « Philips » EM 300 équipé d'une platine goniométrique.

Au cours des divers recuits nous avons observé à la fois la précipitation de l'argent accélérée par les lacunes de trempe et des boucles de dislocations résultant de la coalescence des lacunes. Le diamètre des précipités d'argent ne varie pas sensiblement au cours des

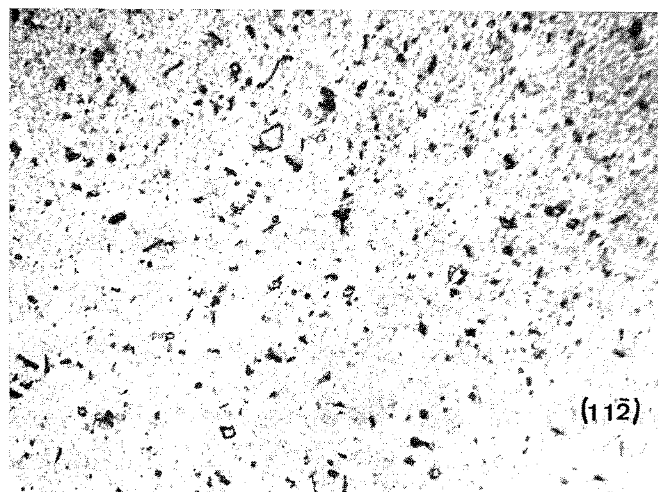



Fig. 2. — Alliage de cuivre à 2 % at. d'argent trempé et revenu 1 h à 100°C.

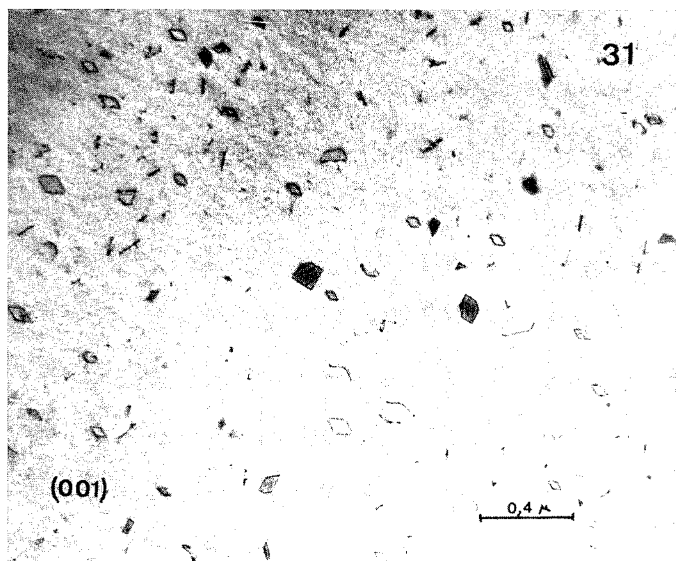



Fig. 3. — Alliage de cuivre à 2 % at. d'argent trempé et revenu 16 h à 200°C.
Les petites boucles de Frank ont disparu. Les boucles parfaites ont des formes géométriques.

traitements thermiques et reste de l'ordre d'une centaine d'angstroms. Lorsque la taille des boucles est suffisante on observe que les précipités décorent les dislocations (*fig.* 1).

La nature de ces boucles de dislocations est assez voisine de celle des boucles observées dans d'autres alliages cubiques à faces centrées : boucles de Frank polygonales bordées par des segments de dislocations de direction ⟨ 110 ⟩ et boucles prismatiques parfaites.

La taille des boucles de Frank augmente avec la température de recuit. On note, dès les premiers recuits aux basses températures (100°C), la présence de boucles parfaites et imparfaites, dont la taille est très hétérogène (*fig.* 2). Les boucles imparfaites de très petite taille disparaissent au cours de recuits à température plus élevée. Quant aux boucles parfaites, elles ont très généralement des formes polygonales analogues à celles des boucles de Frank, ce que l'on peut constater sur la figure 3. Lorsque la température du recuit est élevée (300°C et plus), les boucles de Frank ont disparu et les boucles parfaites ont perdu leur forme géométrique (*fig.* 4).

De ces observations, on déduit sans ambiguïté que les boucles parfaites résultent du balayage du défaut d'empilement sur une dislocation de Shockley. En effet les boucles prismatiques parfaites ont des formes géométriques identiques à celles des boucles de Frank. Cette constatation est en accord avec plusieurs autres observations analogues que nous avons faites au cours de l'étude d'autres alliages [([5]), ([8])].

Notons d'autre part que la précipitation de l'argent n'a pas empêché la formation des boucles de Frank et que l'évolution de ces dernières s'est faite sans évolution sensible

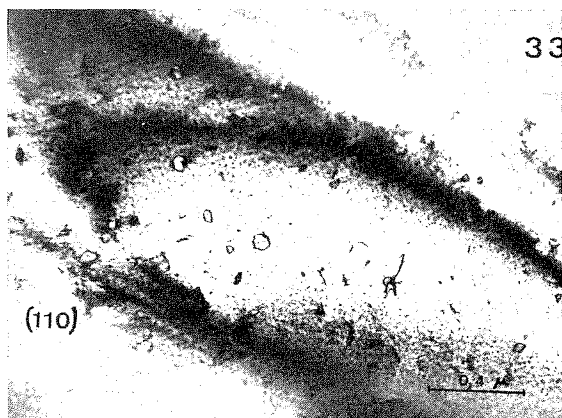



Fig. 4. — Alliage de cuivre à 2 % at. d'argent trempé et revenu 17 h à 300°C. Les boucles parfaites ont perdu leur forme géométrique.

des précipités. La taille des boucles, plus faible que dans le cas de solutions solides homogènes (Cu-Au par exemple), montre que la présence des précipités a facilité la germination des boucles de Shockley. Il apparaît donc que le rôle des précipités est d'épingler les dislocations de Frank et, ainsi, de bloquer leur croissance. La tension qui en résulte provoque la germination de la dislocation de Shockley. Il est assez vraisemblable que dès sa formation chaque boucle est liée à un précipité et que, au cours de sa croissance, elle en rencontre d'autres qui bloquent son développement. La présence de petites boucles parfaites, plus nombreuses semble-t-il que dans le cas d'alliages homogènes, découle de ce que la probabilité de rencontrer plusieurs précipités n'est pas nulle pour les boucles de petite taille.

Enfin nous constatons que la montée des boucles parfaites n'a lieu qu'à des températures élevées (300°C) où les boucles imparfaites n'existent plus. Comme c'est dans le cas d'autres alliages [([5]) à ([8])] la morphologie des boucles parfaites est, au moment de leur

formation, le reflet de celles des boucles de Frank. L'origine de boucles parfaites de forme géométrique définie (en particulier losange) ne doit pas être attribuée à des processus complexes de montée de la boucle suivie de glissement comme cela a été proposé dans le cas de certaines boucles dans l'aluminium ([9]), mais au passage d'une dislocation de Shockley dans une boucle de Frank de même forme.

(*) Séance du 24 février 1975.

([1]) *Lattice Defects in Quenched Metals*, R. M. J. Cottrell éditeur, Academic Press, New York, 1964.
([2]) E. Bollinger, *Thèse 3e cycle*, Paris VI, 1974.
([3]) M. H. Loretto, *Phil. Mag.*, 12, 1963, p. 125.
([4]) M. H. Loretto et A. Pavey, *Phil. Mag.*, 17, 1968, p. 553.
([5]) M. Condat et M. Fayard, *Acta Met.*, 20, 1972, p. 115; M. Condat, *Thèse*, Paris VI, 1972.
([6]) D. Gratias, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1972.
([7]) M. Thome, M. Condat, Y. Calvayrac et M. Fayard, *Proceedings of the Third Bolton Landing Conference*, 1962, Kear et al. éditeurs, Claitor's Publishing Division, Bâton Rouge.
([8]) P. Le Blanc, *Thèse 3e cycle*, Paris VI, 1974.
([9]) M. J. Makin et B. Hudson, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 447 et 11, 1965, p. 423.

*Laboratoire de Métallurgie structurale des alliages ordonnés,*
*E. R. A.* 221,
*École nationale supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la réduction électrochimique du chrome hexacarbonyle.* Note (*) de MM. **Paul Lemoine** et **Maurice Gross**, présentée par M. Gaston Charlot.

La réduction électrochimique de $Cr(CO)_6$ sur électrode de mercure dans le diméthylformamide produit les composés polynucléaires $(Cr_2(CO)_{10})^{2-}$ et $(HCr_2(CO)_{10})^-$. Les caractéristiques cinétiques de l'étape électrochimique de réduction sont établies dans ce solvant. Un mécanisme global de réduction est proposé.

Dessy et coll. ([1]) ont étudié la réduction électrochimique sur électrode de mercure de $Cr(CO)_6$ en milieu $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ avec pour électrolyte de conductibilité $(C_4H_9)_4NClO_4$ $10^{-1}$ M à 22°C, et par rapport à l'électrode de référence $Ag/Ag^+$ $10^{-3}$ M. Ces auteurs montrent que $Cr(CO)_6$ présente une vague de réduction polarographique située à $-2,7$ V/Ag/Ag$^+$ $10^{-3}$ M, soit $-2,26$ V/ECS (ce potentiel n'est pas corrigé d'un éventuel potentiel de jonction). Le nombre d'électrons échangés n'est pas connu, les valeurs possibles un ou deux sont avancées. Les produits de la réduction n'ont pas été identifiés. Sur la base de ces résultats et dans le cadre plus général d'une étude de la réduction électrochimique des métaux carbonyles des sous-groupes VII *b* ([2]) et VI *b*, nous avons repris cette étude de la réduction électrochimique de $Cr(CO)_6$ sur électrode de mercure en nous appuyant également sur les nombreux résultats connus à ce jour sur la réduction chimique de $Cr(CO)_6$. Après réduction chimique, les anions $(Cr(CO)_5)^{2-}$ [([3]), ([5])], $(HCr(CO)_5)^-$ [([3]), ([5])], $(Cr_2(CO)_{10})^{2-}$ [([4]), ([5]), ([6])], $(HCr_2(CO)_{10})^-$ [([4]), ([5]), ([7])] et même $(Cr_3(CO)_{14})^{2-}$ [([5]), ([8])] ont été identifiés. L'existence de ce dernier anion est fortement controversée ([9]). Les réducteurs chimiques utilisés sont le sodium, le potassium et le césium amalgamés, le phénanthrène sodium, le trimésitylborure de sodium et le borohydrure de sodium dans l'ammoniac liquide [([3])-([8])].

Toutes nos mesures électrochimiques ont été effectuées en milieu diméthylformamide (DMF) contenant $(C_2H_5)_4NClO_4$ M/20 comme électrolyte de conductibilité, ainsi que, pour la coulométrie, $(C_6H_{13})_4NClO_4$ M. Le DMF a été distillé avant emploi et l'électrolyte de conductibilité recristallisé dans l'éthanol. Le milieu, considéré comme anhydre, présentait une vague polarographique de 0,1 μA située au potentiel de demi-vague $U_{1/2} = -2$ V/ECS. L'électrode au calomel saturé était reliée électriquement à la solution étudiée par un pont de jonction rempli de DMF contenant $(C_2H_5)_4NClO_4$ M/20 afin d'éviter l'introduction d'eau dans le milieu réactionnel.

En polarographie, $Cr(CO)_6$ présente une vague bien définie dont le potentiel de demi-vague est : $U_{1/2} = -2,05$ V/ECS. L'analyse logarithmique de la vague polarographique permet le calcul de $\alpha_a n$ (0,63 ± 0,03). Le courant limite est proportionnel à la concentration en $Cr(CO)_6$ et à la racine carrée de la hauteur du réservoir de mercure alimentant le capillaire, comme le montre le tableau I : le courant limite est donc de diffusion.

TABLEAU I

*Solution* $Cr(CO)_6$ $10^{-3}$ M/l *dans* $(C_2H_5)_4NClO_4$ M/20 + DMF

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sqrt{H}$ (cm$^{1/2}$) | 6,32 | 7,74 | 8,94 | 10,0 | 10,7 | 11,4 | 11,8 |
| $i_{lim}$ (μA) | 2,9 | 3,3 | 4,0 | 4,1 | 4,7 | 5,0 | 5,2 |

$m^{2/3}t^{1/6} = 0,944$, D $= 4,9.10^{-5}$ cm$^2$.s$^{-1}$ à 25°C

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $i_{lim}$ (μA) | 2,3 | 2,0 | 1,7 | 1,3 | 1,0 | 0,8 | 0,75 |
| C.$10^4$ (M/l) | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 | 1 | 0,8 |

Nous avons ainsi pu appliquer l'équation d'Ilkovic-Koutecky [10] à la détermination du coefficient de diffusion de l'espèce $Cr(CO)_6$ dans le milieu étudié : $D = 4,9.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$ à 25 ± 0,1°C. Les valeurs de $\alpha_a n$ et D obtenues permettent de calculer la constante de vitesse apparente $k_f^0$ de la réaction électrochimique lente à 0 V/ENH [11] : pour la réduction de $Cr(CO)_6$, le calcul donne $k_f^0 = 1,45.10^{-22}\ cm.s^{-1}$ à 0 V/ENH. L'équation bien connue

$$k_f = k_f^0 \exp - \frac{\alpha_a n F}{R T} U$$

nous permet de calculer aussi la constante de vitesse apparente de réduction au potentiel de demi-vague :

$$k_{f\,(a\,U_{1/2} = -1,81\ V/ENH)} = 2,14.10^{-3}\ cm.s^{-1}.$$

Par coulométrie à potentiel imposé, nous avons déterminé le nombre d'électrons échangés. La valeur obtenue $n = 0,99$ montre qu'un électron en moyenne est fixé par molécule de $Cr(CO)_6$. Afin d'identifier la forme chimique du ou des produits de réduction, nous avons également procédé à la réduction exhaustive de solutions concentrées de $Cr(CO)_6$, en atmosphère d'azote U. Après quoi, le solvant (DMF) a été éliminé sous pression réduite ($10^{-2}$ mm Hg), le résidu solide obtenu contenant principalement l'électrolyte de conductibilité (blanc) ainsi que les produits solides colorés de la réduction. Dans la région de vibration des groupements carbonyles, le résidu solide de l'électrolyse présente des bandes

TABLEAU II

*Fréquences d'absorption infrarouge* (en $cm^{-1}$) *des produits de la réduction électrochimique de* $Cr(CO)^9$ *comparées aux fréquences des anions* $(Cr_2(CO)_{10})^{2-}$ *et* $(HCr_2(CO)_{10})^-$ *dans le domaine vibration* ν (C—O) *en milieu* $(C_2H_5)_4N^+$. *Pastilles* KBr

| $(HCr_2(CO)_{10})^-$ [16] | $(Cr_2(CO)_{10})^{2-}$ [13] | Produits de la réduction de $Cr(CO)_6$ nos résultats |
|---|---|---|
| – | 2 050 m | 2 050 m |
| 2 033 m | – | 2 030 m |
| – | 1 960 m | 1 960 m |
| 1 943 TF | – | 1 940 TF |
| – | 1 930 TF | 1 925 TF ep |
| 1 881 F | – | 1 880 m |
| – | 1 870 F | 1 870 f |
| – | 1 740 m | 1 740 tf |

TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; ep, épaulement.

d'absorption infrarouge nouvelles par rapport au spectre du composé de départ, comme le montre le tableau II. Par ailleurs, l'examen polarographique de la solution obtenue après réduction exhaustive montre l'absence de $Cr(CO)_6$, mais la présence de nouvelles vagues polarographiques de potentiels de demi-vague plus cathodiques que celui de $Cr(CO)_6$. Ainsi, une nouvelle vague polarographique bien définie possède un potentiel de demi-vague $U_{1/2} = -2,60 \pm 0,05$ V/ECS. Une seconde vague semble exister vers −2,8 V/ECS. Si nous comparons les bandes d'absorption du (ou des) produit(s) de réduction électrochimique de $Cr(CO)_6$ avec les valeurs connues [(13), (16), (17)] des bandes

des produits de réduction chimique de ce même composé, nous constatons que les valeurs mesurées des nombres d'ondes coïncident avec les valeurs connues de $(HCr_2(CO)_{10})^-$ et $(Cr_2(CO)_{10})^{2-}$. Du point de vue électrochimique, on sait par ailleurs ([14]) que les composés polymétalliques se réduisent à des potentiels plus cathodiques que les monomères correspondants. La possibilité constatée de réduire les produits de réduction électrochimique de $Cr(CO)_6$ à des potentiels plus cathodiques que ce dernier est donc tout à fait compatible avec la formation de composés dinucléaires du chrome, suggérée par les résultats infrarouge. Nous avons tenté de confirmer la présence de $(HCr_2(CO)_{10})^-$ par RMN du proton dont on sait qu'il présente un singulet situé à $29{,}47.10^{-6}$ ([15]) par rapport au TMS. Cet essai a échoué, pour deux raisons à notre avis : d'une part l'anion $(HCr_2(CO)_{10})^-$ est extrêmement sensible à l'air où il se décompose et d'autre part, il est probable que nous en ayons obtenu des quantités trop faibles étant données les concentrations auxquelles nous avons travaillé en coulométrie [$10^{-2}$ M maximum en $Cr(CO)_6$].

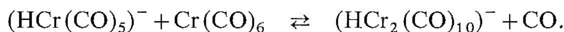
La formation d'une espèce intermédiaire $(Cr(CO)_5)^{2-}$ ne peut être écartée en l'état actuel de nos résultats, bien que, en valeur moyenne, un seul électron soit échangé par molécule $Cr(CO)_6$. En effet, comme l'ont montré d'autres auteurs [([13]), ([17])], si cette espèce très réactive $(Cr(CO)_5)^{2-}$ se forme, elle peut subir deux types de réactions :

(*a*) Une réaction rapide avec $Cr(CO)_6$ ([17]) :



$$(Cr(CO)_5)^{2-} + Cr(CO)_6 \rightarrow (Cr_2(CO)_{10})^{2-} + CO.$$

(*b*) Une réaction chimique avec l'eau résiduelle du milieu conduisant à la formation de l'anion $(HCr(CO)_5)^-$ ([5]), lequel réagirait à son tour avec $Cr(CO)_6$ ([13]) :



$$(HCr(CO)_5)^- + Cr(CO)_6 \rightleftarrows (HCr_2(CO)_{10})^- + CO.$$

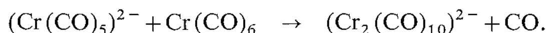
Il est donc possible que l'échange d'un électron en moyenne par atome de chrome, mesuré par coulométrie, masque un mécanisme plus complexe où $Cr(CO)_6$ serait consommé à la fois par une réaction chimique et par une réaction électrochimique à deux électrons :

*Étape électrochimique :*



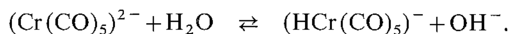
$$Cr(CO)_6 + 2e \rightarrow (Cr(CO)_5)^{2-} + CO.$$

*Réaction chimique* 1 *:*

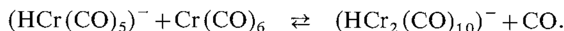


$$(Cr(CO)_5)^{2-} + Cr(CO)_6 \rightarrow (Cr_2(CO)_{10})^{2-} + CO.$$

*Réactions chimiques* 2 *:*

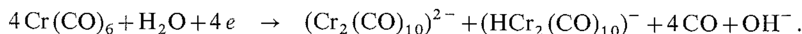


$$(Cr(CO)_5)^{2-} + H_2O \rightleftarrows (HCr(CO)_5)^- + OH^-.$$



$$(HCr(CO)_5)^- + Cr(CO)_6 \rightleftarrows (HCr_2(CO)_{10})^- + CO.$$

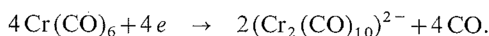
Le mécanisme global résultant est alors



$$4\,Cr(CO)_6 + H_2O + 4e \rightarrow (Cr_2(CO)_{10})^{2-} + (HCr_2(CO)_{10})^- + 4\,CO + OH^-.$$

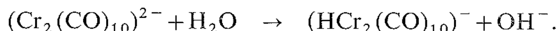
Ce même mécanisme global est obtenu si on suppose que la réduction se déroule, au niveau moléculaire par réduction monoélectronique du monomère $Cr(CO)_6$, suivie d'une étape chimique d'hydrolyse ([6]).

*Étape électrochimique :*



$$4\,Cr(CO)_6+4\,e \rightarrow 2\,(Cr_2(CO)_{10})^{2-}+4\,CO.$$

*Étape chimique :*



$$(Cr_2(CO)_{10})^{2-}+H_2O \rightarrow (HCr_2(CO)_{10})^{-}+OH^{-}.$$

Une étude comparative du comportement électrochimique de composés carbonyles du sous-groupe VI *b* (Cr, Mo, W) est actuellement en cours. Les résultats obtenus jusqu'ici confirment ceux obtenus avec les métaux carbonyles du sous-groupe VII *b* ([2]), montrant que la réduction électrochimique peut aussi être une voie d'obtention des composés polynucléaires de métaux de transition.

(*) Séance du 3 mars 1975.


([1]) E. R. Dessy, F. E. Starry, R. B. King et M. Waldrop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 471.
([2]) P. Lemoine et M. Gross, *Electrochim. Acta* (sous presse).
([3]) H. Behrens et R. Weber, *Z. Anorg. Allegm. Chem.*, 291, 1957, p. 123.
([4]) H. Behrens et W. Haag, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 312.
([5]) H. Behrens et J. Vogl, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 2220.
([6]) E. Lindner, H. Behrens et S. Birkle, *J. Organometal. Chem.*, 15, 1968, p. 165.
([7]) H. Behrens et W. Klek, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 292, 1957, p. 151.
([8]) H. Behrens et W. Haag, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 320.
([9]) R. B. King, *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience Pub., 15, 1972, p. 287.
([10]) J. Koutecky, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, 18, 1961, p. 597.
([11]) L. Meites, *Polarographic Techniques*, Second Ed., Interscience Pub., New York, 1965, p. 240.
([12]) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Pub., New York, chap. 3, 1954.
([13]) R. G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4376.
([14]) R. E. Dessy, R. B. King et M. Waldrop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5112.
([15]) U. Anders et W. A. G. Graham, *Chem. Comm.*, 20, 1965, p. 499.
([16]) B. Handy, P. M. Treichel, L. F. Dahl et R. G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 366
([17]) W. C. Kaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6340.



*E. R. A. au C. N. R. S. n° 468,*
*Laboratoire d'Électrochimie*
*et de Chimie physique du Corps solide,*
*Université Louis Pasteur,*
4, *rue Blaise-Pascal,*
67000 *Strasbourg.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Application de la substitution de l'oxygène par le fluor dans les oxydes ferroélectriques à la réalisation de matériaux diélectriques de hautes performances.* Note (*) de MM. **Jean Claverie**, **Guy Campet**, **Jean Ravez**, **Michel Périgord**, **Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Une faible substitution du fluor à l'oxygène dans les céramiques ferroélectriques oxygénées entraîne une élévation de la permittivité, avec de faibles variations en température et en fréquence. Les pertes diélectriques so it négligeables.

Les matériaux diélectriques actuellement connus peuvent être classés en deux catégories :

— ceux qui comportent une permittivité relative $\varepsilon'_r$ et des pertes faibles, tels le papier ou les polymères;

— ceux dont les permittivités sont élevées, mais qui ont de fortes pertes diélectriques, tels les oxydes ferroélectriques; ces deux grandeurs ne sont stables ni en température ni en fréquence surtout au voisinage du point de Curie.

Des matériaux diélectriques de performances acceptables ont cependant pu être obtenus en modulant les propriétés des oxydes ferroélectriques, qui sont mélangés à des substances paraélectriques ([1]). Le pic qui caractérise la température de Curie $T_C$ s'élargit, conduisant à une relative stabilité thermique de $\varepsilon'_r$ et de tg $\delta$. Malheureusement ce procédé entraîne une diminution importante de la permittivité.

Nous avons amélioré ces performances en préparant de nouveaux matériaux diélectriques dérivés d'oxyde ferroélectriques par substitution de l'oxygène par le fluor ([2]).

1. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION OXYGÈNE-FLUOR DANS LES COMPOSÉS FERROÉLECTRIQUES [([3]), ([4]), ([5])]. — Deux faits significatifs ont été mis en évidence :

— $T_C$ diminue lorsque le taux en fluor croît;

— la permittivité des céramiques s'élève à la température de Curie et dans le domaine paraélectrique pour un faible taux de substitution.

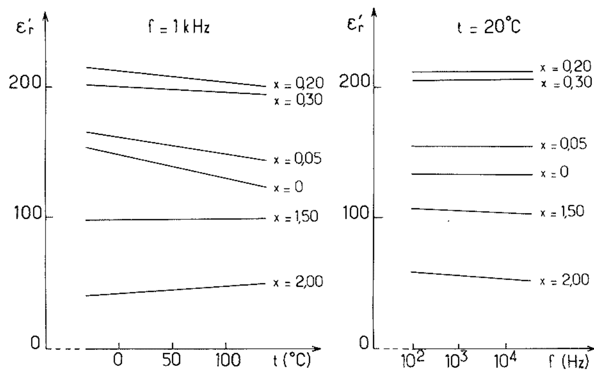
La diminution de $T_C$ lorsque le taux en fluor croît s'explique aisément : la transition paraélectrique-ferroélectrique est liée à l'alignement des moments dipolaires qui entraîne la distorsion du réseau cristallin et qui est responsable de polarisation spontanée $P_S$ à $T < T_C$. Cette orientation des dipôles est fonction des liaisons interatomiques dans le matériau. C'est la propriété directionnelle de la liaison covalente qui est responsable de l'alignement : pour $Sr_2KNb_5O_{15}$ ferroélectrique de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » par exemple, cet alignement s'opère par l'intermédiaire de liaisons covalentes de type $\pi$ entre orbitales $p$ de l'oxygène et orbitales $t_{2g}$ vides du niobium ([6]).

Dans les oxydes ferroélectriques l'introduction d'ions fluor, fortement électronégatifs, affaiblit dans leur entourage la covalence des liaisons et perturbe ainsi l'alignement des dipôles : la valeur de $P_S$ est alors abaissée. $T_C$ étant lié à $P_S$ par la relation empirique d'Abrahams et Kurtz [$T_C \simeq (0,30 \pm 0,02)\, P_S^2$] ([7]), il n'est pas surprenant d'observer une chute de $T_C$. Pour $Sr_{2-x}K_xNb_5O_{15-x}F_x$ la température de Curie décroît de 420 ($x = 0$) à 100 K ($x = 1$).

2. OBTENTION DE MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES DE HAUTES PERFORMANCES, DÉRIVÉS D'OXYDES FERROÉLECTRIQUES A BAS POINT DE CURIE. — On pouvait prévoir dans ces conditions qu'un faible taux de substitution dans les céramiques à bas point de Curie provoquerait :

– une chute de $T_C$ suffisamment importante pour que la température d'utilisation soit située dans le domaine paraélectrique, loin du pic de transition : les variations de $\varepsilon'_r$ en température et en fréquence seraient faibles dans les gammes d'utilisation usuelles : $-50$ à $+150$°C, $10^2$ à $10^7$ Hz;

– une élévation sensible de $\varepsilon'_r$ dans le domaine paraélectrique.




Nous avons vérifié cette hypothèse sur divers matériaux de type perovskite et pyrochlore [(2), (8)]. A titre d'exemple nous exposerons les résultats obtenus pour la solution solide $Pb_{2-x}Na_xNb_2O_{7-x}F_x$ dans laquelle la substitution de l'oxygène par le fluor dans le pyrochlore ferroélectrique $Pb_2Nb_2O_7$ ($T_C = 15$ K) (9) est compensée par le remplacement simultané d'une quantité équivalente de plomb par le sodium.

La figure représente les variations de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence. Pour des valeurs de $x$ comprises entre 0 et 0,20 on constate :

– qu'à fréquence donnée la variation thermique de la permittivité est d'autant plus faible que $x$ est plus grand;

– qu'à température et fréquence données la permittivité augmente avec le taux en fluor.

Ce n'est que pour $x > 0,20$ que $\varepsilon'_r$ décroît.

La céramique de composition $Pb_{0,95}Na_{0,05}Nb_2O_{6,95}F_{0,05}$ est le matériau monophasé possédant les meilleures performances diélectriques actuellement connues : il allie en effet à une permittivité élevée des pertes faibles (tg $\delta < 10^{-3}$), ces deux grandeurs étant stables en température et en fréquence (7).

Outre leurs intéressantes caractéristiques diélectriques les oxyfluorures présentent l'avantage par rapport aux oxydes dont ils dérivent d'être plus aisés à préparer, l'introduction de fluor abaissant la température de préparation. Leur point de fusion relativement bas facilite soit le dépôt éventuel par évaporation soit l'obtention de céramiques (10),

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) J. C. ANDERSON, *Diélectriques*, Dunod, Paris, 1966, p. 187.

(2) J. RAVEZ, G. CAMPET, J. CLAVERIE, H. BAUDRY, J. GRANNEC, J. PORTIER et M. PERIGORD, Brevet Anvar n° 73.373, 1973.

(3) J. Ravez, D. Tourneur et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 474.

(4) J. Ravez, D. Tourneur, J. Grannec et P. Hagenmuller, *Z. anorg. allg. Chem.*, 399, 1973, p. 34.

(5) J. Ravez et M. Dabadie, *Rev. Chim. min.*, 10, 1973, p. 765.

(6) M. Pouchard, J. P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez et P. Hagenmuller, *J. Sol. State Chem.* (en cours de parution).

(7) S. C. Abrahams, S. K. Kurtz et J. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, 172, 1968, p. 551.

(8) G. Campet, J. Claverie, M. Perigord, J. Ravez, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 1589.

(9) C. A. Smolenskii et A. I. Ogranowskaya, *Soviet Phys. Sol. State*, 1, 1959, p. 1429.

(10) Ce travail a reçu l'aide matérielle de la D.G.R.S.T. (contrat CCM n° 72-7-0524).

*Laboratoire de Chimie du Solide*
*du C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur de nouveaux orthophosphates et orthovanadates de structure dérivée du type* $K_2SO_4\beta$. Note (*) de MM. **Roger Salmon**, **Claude Parent**, **Abdellatif Berrada**, **Robert Brochu**, **Abdelhamid Daoudi**, **Marcus Vlasse** et **Gilles Le Flem**, présentée par M. Henri Moureu.

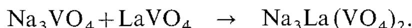
La structure du vanadate double de sodium et de lanthane $Na_3La(VO_4)_2$ est une surstructure du type $K_2SO_4\beta$ : le doublement de deux des paramètres de la maille cristalline résulte de l'existence d'un ordre 1-1 entre les atomes de sodium et de lanthane dans les directions correspondantes. La même distribution se retrouve dans les orthophosphates doubles de sodium et de terre rare $Na_3Ln(PO_4)_2$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) et dans l'orthovanadate double $Na_3Pr(VO_4)_2$.

Les orthovanadates de terres rares $LnVO_4$ ont été très largement étudiés : ils possèdent des propriétés optiques particulièrement remarquables qui semblent liées à la présence simultanée d'ions terres rares $Ln^{3+}$ et de groupements tétraédriques $VO_4^{3-}$ ([1]). De telles propriétés sont susceptibles d'apparaître dans de nouvelles phases obéissant au même critère de composition, c'est-à-dire comportant à la fois des ions terre rare et des groupements oxygénés $XO_4^{3-}$ (X = P, V, As). C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude des composés de formule générale $Na_3Ln(XO_4)_2$.

Nous nous proposons ici de décrire les premiers résultats de cette étude qui concernent les orthophosphates $Na_3Ln(PO_4)_2$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) et les orthovanadates $Na_3Ln(VO_4)_2$ (Ln = La, Pr).

A notre connaissance le seul travail antérieur couvrant ce domaine de recherches était l'étude effectuée par l'un d'entre nous sur le système $Na_3VO_4$-$LaVO_4$ entre 650 et 1 200°C ([2]); une phase $Na_3La(VO_4)_2$ avait été mise en évidence, mais la complexité de son spectre X n'avait pas permis d'en préciser les caractères cristallographiques. L'obtention d'un monocristal nous a permis de les déterminer. Le travail a été étendu à des phases homologues.

Préparation de monocristaux de $Na_3La(VO_4)_2$. — L'orthovanadate double de sodium et de lanthane $Na_3La(VO_4)_2$ est préparé à l'état polycristallin à partir d'un mélange équimolaire de $Na_3VO_4$ et de $LaVO_4$ chauffé successivement 15 h à 850°C, puis 4 jours à 1 050°C suivant la réaction



$$Na_3VO_4 + LaVO_4 \rightarrow Na_3La(VO_4)_2.$$

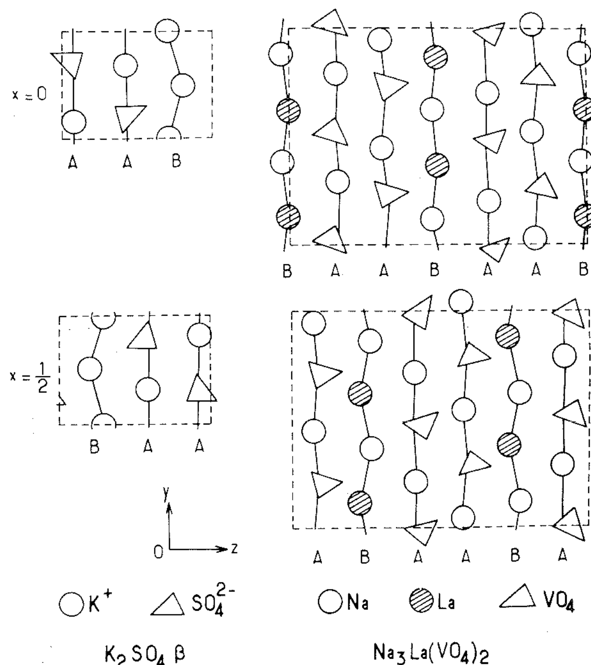
Les monocristaux ont été obtenus dans un flux d'orthovanadate de sodium : un mélange de deux moles de $Na_3La(VO_4)_2$ pour cinq moles de $Na_3VO_4$ introduit dans un creuset de platine est maintenu en fusion pendant 15 h à 1 050°C puis refroidi de 1 050 à 700°C à la vitesse de 4°/h. Après élimination par lavage à l'eau bouillante de l'excès de $Na_3VO_4$, des monocristaux de $Na_3La(VO_4)_2$ ont été isolés; ils sont incolores et se présentent sous forme de blocs parallélépipédiques.

Caractères cristallographiques de $Na_3La(VO_4)_2$. — L'étude d'un monocristal de $Na_3La(VO_4)_2$ à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'un goniomètre de pré-

cession montre que $Na_3La(VO_4)_2$ possède la symétrie orthorhombique. Les paramètres de la maille sont

$$a = 5{,}582 \pm 0{,}005 \text{ Å}; \qquad b = 14{,}24 \pm 0{,}008 \text{ Å}; \qquad c = 19{,}42 \pm 0{,}009 \text{ Å}.$$

Les règles d'extinctions : $0kl$, $k = 2n+1$; $h0l$, $l = 2n+1$ sont compatibles avec les groupes spatiaux $Pbcm$ ($D_{2h}^{11}$) et $Pbc2_1$ ($C_{2v}^{5}$). La masse volumique observée ($3{,}76 \pm 0{,}01$ g.cm$^{-3}$) implique huit motifs par maille élémentaire ($\rho_{calc} = 3{,}77$ g.cm$^{-3}$).




DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE $Na_3La(VO_4)_2$. — La structure, résolue avec le groupe spatial $Pbc2_1$, peut être décrite en première approximation comme une surstructure du type $K_2SO_4\beta$ avec

$$a_{Na_3La(VO_4)_2} \simeq a_{K_2SO_4\beta}; \qquad b_{Na_3La(VO_4)_2} \simeq 2\,b_{K_2SO_4\beta}; \qquad c_{Na_3La(VO_4)_2} \simeq 2\,c_{K_2SO_4\beta}.$$

Comme l'ont montré successivement M. T. Robinson (3), puis G. Gaultier et G. Pannetier (4), la structure de $K_2SO_4\beta$ peut être décrite comme constituée par deux types de files se développant parallèlement à $Oy$ dans le plan $yOz$ : les files A comportant alternativement des ions $K^+$ et $SO_4^{2-}$, les files B comprenant uniquement des ions $K^+$. A la cote $x = 0$ la séquence est A A B A, à la cote $x = 1/2$ B A A B.

Le passage de $K_2SO_4\beta$ à $Na_3La(VO_4)_2$ est illustré à la figure. Les files A sont constituées par les groupements $VO_4^{3-}$ et deux tiers des atomes de sodium; les files B comportent des ions sodium et lanthane disposés de manière ordonnée : les positions de ceux-ci dans deux files B adjacentes situées à la même côte $x$ sont telles qu'elles entraînent un doublement des paramètres $b$ et $c$ de la maille de $K_2SO_4\beta$.

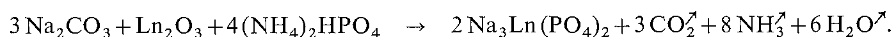
PRÉPARATION ET CARACTÈRES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES $Na_3Ln(PO_4)_2$ (Ln = Y La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) ET $Na_3Pr(VO_4)_2$. — Les phosphates $Na_3Ln(PO_4)_2$ sont préparés à partir d'un mélange stœchiométrique de carbonate de sodium, de phosphate monoammonique $(NH_4)_2HPO_4$ et d'oxyde $Ln_2O_3$ ($Pr_6O_{11}$ ou $Tb_4O_7$). Le mélange introduit dans un creuset de platine est porté lentement à 400°C

TABLEAU

*Paramètres des phases* $Na_3Ln(PO_4)_2$

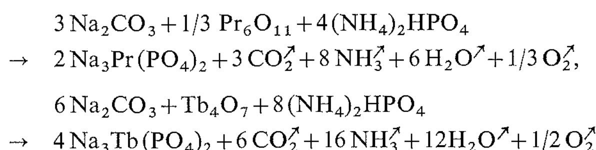
| Ln | $a \pm 0{,}005$ Å | $b \pm 0{,}01$ Å | $c \pm 0{,}01$ Å | Couleur |
|---|---|---|---|---|
| Y.............. | 5,292 | 13,94 | 18,33 | blanc |
| La.............. | 5,360 | 14,15 | 18,74 | blanc |
| Pr.............. | 5,340 | 14,05 | 18,55 | vert pâle |
| Nd.............. | 5,322 | 14,03 | 18,44 | violet |
| Sm.............. | 5,324 | 13,98 | 18,45 | beige clair |
| Eu.............. | 5,320 | 13,98 | 18,44 | blanc |
| Gd.............. | 5,312 | 13,98 | 18,41 | blanc |
| Tb.............. | 5,310 | 13,97 | 18,39 | blanc |
| Dy.............. | 5,305 | 13,96 | 18,37 | beige clair |
| Ho.............. | 5,295 | 13,95 | 18,33 | jaune pâle |
| Er.............. | 5,286 | 13,93 | 18,31 | rose pâle |

sous courant d'azote afin de décomposer progressivement $(NH_4)_2HPO_4$. Deux traitements thermiques successifs de 24 h à 600°C, puis de 4 jours à 1 050°C sont nécessaires pour obtenir des phases pures. La réaction est la suivante :



$$3\,Na_2CO_3 + Ln_2O_3 + 4\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,Na_3Ln(PO_4)_2 + 3\,CO_2^{\nearrow} + 8\,NH_3^{\nearrow} + 6\,H_2O^{\nearrow}.$$

Dans le cas du praséodyme et du terbium :

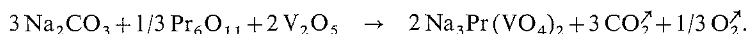


$$3\,Na_2CO_3 + 1/3\,Pr_6O_{11} + 4\,(NH_4)_2HPO_4$$
$$\rightarrow 2\,Na_3Pr(PO_4)_2 + 3\,CO_2^{\nearrow} + 8\,NH_3^{\nearrow} + 6\,H_2O^{\nearrow} + 1/3\,O_2^{\nearrow},$$

$$6\,Na_2CO_3 + Tb_4O_7 + 8\,(NH_4)_2HPO_4$$
$$\rightarrow 4\,Na_3Tb(PO_4)_2 + 6\,CO_2^{\nearrow} + 16\,NH_3^{\nearrow} + 12\,H_2O^{\nearrow} + 1/2\,O_2^{\nearrow}$$

Les phases obtenues sont isotypes de $Na_3La(VO_4)_2$. Les paramètres sont donnés au tableau, ainsi que les couleurs.

$Na_3Pr(VO_4)_2$ s'obtient suivant la réaction



$$3\,Na_2CO_3 + 1/3\,Pr_6O_{11} + 2\,V_2O_5 \rightarrow 2\,Na_3Pr(VO_4)_2 + 3\,CO_2^{\nearrow} + 1/3\,O_2^{\nearrow}.$$

Le mélange subit un premier traitement thermique de 10 h à 600°C, puis deux recuits de 48 h à 850°C et de 4 jours à 1 050°C. $Na_3Pr(VO_4)_2$ est vert pâle, isotype de $Na_3La(VO_4)_2$, de paramètres : $a = 5{,}481 \pm 0{,}005$ Å; $b = 11{,}15 \pm 0{,}01$ Å; $c = 19{,}43 \pm 0{,}01$ Å.

La structure de toutes les phases étudiées dérive donc de celle de $K_2SO_4\beta$ par un doublement des paramètres $b$ et $c$ résultant d'un ordre 1-1 des cations dans les directions considérées.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) G. Blasse et A. Bril, *Philips Techn. Rev.*, 31, 1970, p. 324.
(2) G. Le Flem et R. Olazcuaga, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2769.
(3) M. T. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 62, 1952, p. 925.
(4) G. Gaultier et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 105.

R. S., M. V. et G. L. F. :
*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

C. P., A. B., R. B. et A. D. :
*Laboratoire de Chimie minérale,*
*Faculté des Sciences,*
*Université Mohammed V,*
*avenue Moulay-Chérif,*
*Rabat, Maroc.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Sur la structure de spirophosphorannes à liaison* PH *dérivés de la benzamidrazone et de l'orthophénylènediamine. Mise en évidence d'un équilibre tautomère* $P^{III} \rightleftarrows P^{V}$. Note (*) de Mmes **Raymonde Mathis**, **Michèle Barthelat**, MM. **Yves Charbonnel** et **Jean Barrans**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude en spectrographie infrarouge de ces composés a permis de mettre en évidence deux groupements (P) NH différents, de déterminer leurs positions respectives (axiale ou équatoriale) et d'observer l'équilibre $P^{III} \rightleftharpoons P^{V}$ entre la forme spirophosphoranne et la forme ouverte.

Dans une publication antérieure nous avons établi la structure de deux spirophosphorannes à liaison PH, **1** et **2** (tableau) comportant deux groupements NH l'un axial, l'autre équatorial ([1]). Nous avons montré que ces groupements sont très différents : l'un d'eux a une bande ν (NH) de nombre d'onde élevé (3 479 $cm^{-1}$) et de forte intensité : $1{,}85.10^7$ $mole^{-1}.cm$ alors que le nombre d'onde et l'intensité de la bande ν (NH) de l'autre sont moins grands : (3 460 $cm^{-1}$) et $0{,}53.10^7$ $mole^{-1}.cm$ respectivement. Par ailleurs $\nu (NH)_{CCl_4} - \nu (NH)_{dioxanne}$, qui peut caractériser l'acidité relative de ces groupements, est égale à 120 $cm^{-1}$ pour la bande la plus intense et 60 $cm^{-1}$ pour l'autre. Ceci permettait de penser que le groupement NH le plus acide était lié à l'atome de carbone du cycle. Depuis, nous avons préparé, par synthèse, d'autres dérivés de cette série ([2]), en particulier les dérivés **4** et **5** (tableau), qui possèdent un groupement méthyle fixé d'une manière univoque sur l'atome d'azote du groupement hydrazino situé en α par rapport à l'atome de phosphore.

Dans le présent travail, l'étude en spectrométrie infrarouge des variations du nombre d'onde des bandes ν (NH) dans divers solvants nous permet de confirmer les attributions précédentes; elle montre aussi que le groupement NH restant, dans les dérivés **4** et **5**, a une acidité voisine de celle du groupement NH de **1** et **2** situé en position équatoriale.

Ainsi on peut affirmer que dans les nouveaux composés **4** et **5** le groupement $N-CH_3$ est en position axiale.

Les résultats obtenus mettent en évidence que les deux groupements NH des dérivés de l'orthophénylènediamine ont des acidités très différentes et comparables à celles de **1** et **2**.

Ceci semble exclure pour le composé **6** une structure pyramidale à base carrée, observée pour d'autres spirophosphorannes à substituants aromatiques ([3]).

La comparaison des composés **2** et **3**, **4** et **5**, **6** et **7** montre l'influence du reste aromatique sur l'acidité des groupements NH : les composés **3**, **5** et **7** ont, en effet, des groupements NH plus acides que **2**, **4** et **6** traduisant probablement une multiplicité plus grande de la liaison P—N, due à la délocalisation des doublets des atomes d'oxygène vers le cycle aromatique : elle facilite la rétrocoordination $P \overset{\frown}{-} \ddot{N}$.

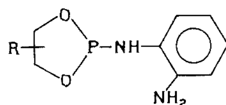
Enfin la lecture des valeurs des constantes de couplage $^2J_{\underline{H}-N-\underline{P}}$ (tableau) montre que celles-ci semblent essentiellement fonction de la nature du substituant et non de sa position

| Composés | $\nu_{NH}$ (état condensé) | $\nu_{NH}$ dans divers solvants ($cm^{-1}$) Hexane | $CCl_4$ | $CHCl_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3C\equiv N$ | DIOX. | $\nu_{CCl_4} - \nu_{diox}$ $cm^{-1}$ | $^1J_{PH}$ Hz | $^2J_{PNH}$ Hz | $\nu_{PH}$ ($cm^{-1}$) | REF. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3370<br>3310 | 3487<br>3470 | 3479<br>3462 | 3472<br>3460 | 3464<br>3455 | ∼ 3460 | 3360<br>3400 | 119<br>62 | 743 | 18<br>32 | 2395<br>2373<br>2350 | 1 |
| 2 | 3397<br>3355 | | 3482<br>3465 | | 3467<br>∼ 3455 | 3410 | 3360<br>3400 | 122<br>65 | 766 | 16<br>34 | 2410<br>2370 | 1 |
| 3 | 3438<br>3305<br>3400(f) | 3477<br>∼ 3460 | 3473<br>3465 | 3465<br>3455 | 3457<br>3447 | 3380 F<br>3420 f | 3315 F<br>3375 | 158<br>90 | 797 | 18<br>36 | 2400<br>2350 | |
| 4 | 3270 (large) | 3483 | 3482 | 3464 | 3358 | 3380 | 3365 | 117 | 750 | 15 | 2310<br>2210<br>2265 | |
| 5 | 3216 | 3475 | 3470 | 3460 | 3450 | 3380 | ∼3300 | 170 | 798 | 15 | 2360 | |
| 6 | 3380<br>3340 (f)<br>3230 | 3478<br>3462-3<br>(peu sol.) | 3475, 3460<br>3430, 3350<br>3385, 3368 | | 3470<br>3455 | 3422<br>3360 | 3325<br>3370 | 150<br>90 | 750 | | 2373<br>2370 | |
| 7 | 3445<br>3400<br>3350 | 3470<br>3457-5<br>(peu sol.) | 3467<br>3453 | | 3450<br>3355 | 3420<br>3370 F<br>3320 | 3350<br>3270/80 | 197-87<br>100-105 | 795 | | 2390<br>disy. | |
| 8 | 3370 | 3490 | 3486 | 3480 | | 3440 | 3392 | 94 | 780 | | | 6 |
| 9 | | | 3481 | 3465 | 3471 | ∼ 3380 | 3350 | 131 | 830 | | | |
| 10 | | | 3465 | | | | 3260 | 205 | 880 | | | 7 |
| 11 | 3280 | | 3480 | 3467 | 3455 | 3448 | 3305 | 175 | 792 | | | 8 |
| 12 | | | 3490 | | | | | | 829 | 36 | 2430 | 9 |

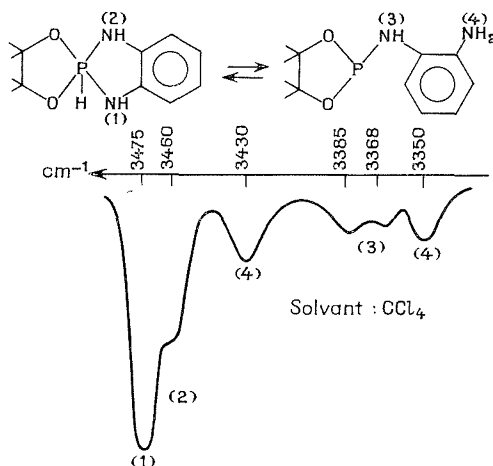
axiale ou équatoriale : en effet $^{2}J_{\underline{H}-N-\underline{P}}$ vaut 15 à 19 Hz pour le motif P—N(C)(H) et 32 à 36 Hz pour le motif P—N(N)(H).

Remarquons que nous n'observons pas, même à —90°C, de couplage $\underline{H}$—N—$\underline{P}$ pour les composés **6** et **7**; ceci est probablement dû à un échange rapide entre les protons des groupements NH, favorisé par une forme ouverte.

Observation d'un équilibre $P^{III} \leftrightarrows P^{V}$. — L'examen des spectres d'absorption dans l'infrarouge des solutions de **6** et **7** dans le tétrachlorure de carbone ou le dichlorométhane vers 40°C montre, qu'à côté des deux bandes ν (NH) du spirophosphoranne, il existe des bandes plus faibles correspondant aux groupements NH aminophosphine et $NH_2$ amine de la forme ouverte :




Ce résultat est particulièrement net dans le cas du composé IV :




la bande double à 3 385-3 368 $cm^{-1}$ serait due aux rotamères autour de la liaison $P^{III}$—N—H [4].

L'existence de cet équilibre a été ensuite confirmée par la spectrométrie de RMP : en effet, à 22°C, il existe 30 % de forme ouverte alors qu'à 10° C cette proportion est réduite à 5 %; on note encore à —70°C la présence, à l'état de traces, de la forme ouverte.

(*) Séance du 20 janvier 1975.

([1]) R. MATHIS, Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 539.
([2]) Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 355.
([3]) (*a*) M. WIEBER, K. FOROUGHI et H. KLINGL, 5ᵉ *Conférence internationale sur la Chimie organique du phosphore*, Gdansk, 1974; (*b*) J. A. HOWARD, D. R. RUSSELL et S. TRIPPETT, *Chem. Comm.*, 1973, p. 856.
([4]) N. AYED, *Thèse de spécialité* n° 1585, Toulouse, 1974.
([5]) Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 571.
([6]) R. MATHIS, R. BURGADA et M. SANCHEZ, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1201.
([7]) R. MATHIS et R. BURGADA, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1156.
([8]) R. MATHIS. M. BARTHELAT, L. LOPEZ et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 649.
([9]) R. WOLF, M. SANCHEZ, D. HOUALLA et A. SCHMIDPETER, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 151.

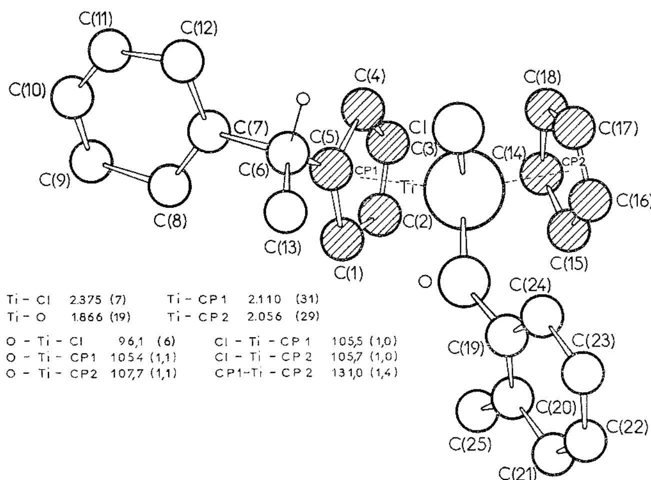
*Laboratoire des Hétérocycles du phosphore et de l'azote,*
*Chimie-Physique II et Chimie PC IV,*
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et configuration relative d'un complexe du titanocène présentant une asymétrie carbonée et une chiralité centrée sur l'atome de métal.* 

Note (*) de MM. **Claude Lecomte**, **Yves Dusausoy** et **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

Détermination à l'aide des rayons X de la structure cristalline de la forme racémique (p. f. 108°C) du composé ($h^5$-$C_5H_4CH$ (Me) $C_6H_5$) ($h^5$-$C_5H_5$) Ti ($MeC_6H_4O$) Cl pour établir la configuration relative des deux formes chirales. Ce composé est un exemple de la stéréochimie dynamique autour de l'atome Ti.

Dans un article précédent, Lemoigne et coll. ([1]) ont mis en évidence l'existence d'une chiralité centrée sur l'atome métallique dans certains dérivés du titanocène pseudo-tétraédrique. Lorsque ces structures présentent un deuxième élément chiral, elles peuvent en principe être dédoublées sous deux formes diastéréoisomères. L'étude cristallographique




faite sur l'un de ces composés, ($h^5$-$C_5H_4CH$ (Me) $C_6H_5$) ($h^5$-$C_5H_5$) Ti ($MeC_6H_4O$) Cl, présentant une asymétrie carbonée et une chiralité métallique (C*-σ, Ti*) a permis une identification stéréochimique de chacun des diastéréoisomères des diverses familles étudiées.

Ce composé cristallise dans l'hémiédrie pyramidale du système orthorhombique, groupe spatial I *b a* 2, avec les caractéristiques suivantes :

$$a = 31{,}08 \pm 0{,}05\,\text{Å}, \qquad b = 18{,}69 \pm 0{,}03\,\text{Å}, \qquad c = 7{,}41 \pm 0{,}02\,\text{Å},$$

$$V = 4\,300\ \text{Å}^3, \qquad d_{calc} = 1{,}31, \qquad Z = 8.$$

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur diffractomètre automatique à trois cercles avec le rayonnement $K_\alpha$ du cuivre. Sur 1 440 réflexions enregistrées 732 satisfaisant au critère statistique $\sigma$ (I)/I < 0,20 ont été conservées pour déterminer la structure après correction des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. Les phases des facteurs de structure ont été déterminées à l'aide d'un programme de recherche automatique des phases Multan ([2]). Les sections de la densité électronique,

effectuées avec les facteurs de structure normalisés comme coefficients des séries de Fourier ont fait apparaître l'ensemble de la structure. En fixant la cote du titane en $z = 0{,}32$ l'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome, affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et isotrope, conduit à l'indice résiduel R = 0,105.

TABLEAU

| | $x\,(.10^4)$ | $y\,(.10^4)$ | $z\,(.10^4)$ | B (Å²) |
|---|---|---|---|---|
| C (1) | 3 186 (8) | 2 946 (22) | −3 773 (38) | 5,60 (80) |
| C (2) | 3 394 (9) | 3 181 (22) | −5 458 (44) | 5,52 (68) |
| C (3) | 3 456 (12) | 3 924 (19) | −5 572 (56) | 6,94 (80) |
| C (4) | 3 291 (9) | 4 269 (22) | −4 091 (39) | 5,00 (64) |
| C (5) | 3 108 (6) | 3 674 (14) | −2 989 (39) | 3,08 (44) |
| C (6) | 2 847 (8) | 3 826 (16) | −1 349 (37) | 3,98 (68) |
| C (7) | 2 389 (10) | 4 050 (20) | −1 927 (48) | 6,12 (84) |
| C (8) | 2 149 (9) | 3 516 (17) | −2 916 (48) | 5,40 (63) |
| C (9) | 1 693 (9) | 3 750 (18) | −3 423 (45) | 5,84 (72) |
| C (10) | 1 572 (10) | 4 391 (22) | −2 873 (43) | 5,84 (71) |
| C (11) | 1 806 (8) | 4 860 (22) | −2 103 (44) | 7,38 (74) |
| C (12) | 2 235 (8) | 4 704 (19) | −1 515 (41) | 5,40 (70) |
| C (13) | 2 849 (11) | 3 190 (28) | 19 (49) | 7,15 (76) |
| C (14) | 4 368 (8) | 3 596 (15) | −5 650 (39) | 4,56 (64) |
| C (15) | 4 539 (8) | 3 007 (21) | −4 574 (33) | 4,68 (60) |
| C (16) | 4 663 (7) | 3 320 (19) | −3 019 (43) | 4,38 (51) |
| C (17) | 4 578 (10) | 4 062 (19) | −3 062 (50) | 6,34 (72) |
| C (18) | 4 379 (10) | 4 261 (23) | −4 688 (46) | 6,34 (78) |
| C (19) | 4 151 (8) | 2 056 (20) | −1 520 (36) | 3,92 (54) |
| C (20) | 4 193 (10) | 1 386 (18) | −2 277 (47) | 5,99 (74) |
| C (21) | 4 433 (9) | 816 (24) | −1 487 (41) | 5,42 (73) |
| C (22) | 4 640 (10) | 960 (22) | + 160 (46) | 7,00 (88) |
| C (23) | 4 599 (8) | 1 662 (20) | + 957 (36) | 4,59 (59) |
| C (24) | 4 365 (8) | 2 183 (17) | + 112 (37) | 4,49 (64) |
| C (25) | 3 984 (11) | 1 238 (18) | −4 070 (58) | 7,43 (94) |
| O | 3 895 (6) | 2 534 (10) | −2 244 (22) | 4,44 (40) |
| Ti | 3 899 (1) | 3 457 (3) | −3 200 (0) | 3,67 (8) |
| Cl | 3 868 (2) | 4 062 (4) | − 384 (9) | 4,20 (13) |

Le tableau donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique isotrope de chaque atome. La figure montre en projection sur le plan $xOy$ la configuration relative et la conformation de la molécule.

D'après les conventions que nous avons définies dans un article précédent [3] la forme F 108°C est un mélange racémique défini par les configurations relatives de ces deux constituants énantiomères $[S_{Ti}\, S_C + R_{Ti}\, R_C]$.

(*) Séance du 17 février 1975.


(1) C. Lemoigne, A. Dormond, J.-C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54, 1973, C. 13.

(2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368; G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91.

(3) C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet et A. Dormond, *J. Organometal. Chem.*, 73, 1974, p. 67-76.



*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 162,
*Faculté des Sciences,*
Centre de 2ᵉ cycle,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

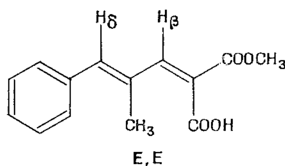
CHIMIE STRUCTURALE ORGANIQUE. — *Utilisation des sels de lanthanides en RMN : détermination de la configuration d'acides carboxyliques α, β-éthyléniques.* Note (*) de M. **Daniel Davoust**, M^lle^ **Sylvie Rebuffat**, MM. **Michel Giraud** et **Darius Molho**, présentée par M. Henri Normant.

La configuration de doubles liaisons tri- ou tétrasubstituées portant une fonction carboxylique est déterminée par RMN à l'aide de sels de lanthanides.

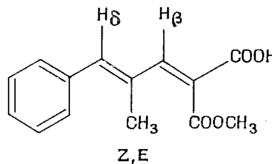
La configuration des doubles liaisons tri- ou tétrasubstituées est souvent difficile à établir à l'aide des méthodes spectrales usuelles. Lorsque l'un des groupements situés sur la double liaison l'autorise, par exemple une fonction ester ou cétone, l'utilisation en RMN des chélates de lanthanides permet de résoudre ce problème ([1]).

Si, de plus, la double liaison porte une fonction carboxylique, l'emploi de tels chélates devient impossible : en effet, ces complexes peuvent être détruits par les acides ([2]) ou, dans le cas contraire ([3]), l'existence simultanée de deux sites d'association rend délicate l'interprétation des phénomènes observés. L'utilisation de réactifs spécifiques de la fonction acide, tels les sels de lanthanides, qui s'associent préférentiellement avec les fonctions acides et induisent des déplacements paramagnétiques dans les spectres de RMN des composés impliqués [([4]), ([5])], pouvait permettre, *a priori*, de préciser la configuration de ce type de doubles liaisons, sous réserve que les déplacements observés proviennent d'une interaction de pseudocontact prédominante. En effet, la détermination des configurations suppose cette dernière condition, généralement réalisée avec les chélates de lanthanides ([6]).

Pour tenter d'élucider, à l'aide des sels de lanthanides, les configurations respectives (E, E) et (Z, E) de deux acides carbométhoxy-2 méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2.4 oïques isomères : **1** (F 117°C) et **2** (F 153°C), il était donc nécesssaie d'évaluer les contributions




E, E




Z, E

relatives des phénomènes de contact et de pseudocontact aux déplacements induits observés. [Pour les deux composés considérés, la configuration de la double liaison $C_4C_5$ est connue (E), celle de la double liaison $C_2C_3$ ne peut être déterminée par le simple examen des spectres ultraviolet, infrarouge de RMN.]

Une des méthodes pour y parvenir consiste à calculer, pour chaque site $i$ de la molécule considérée, les rapports $(\Delta\ Ln_1^{obs}/\Delta\ Ln_2^{obs})_i$ pour une même concentration relative sel/acide, en utilisant deux cations lanthanides différents $Ln_1$ et $Ln_2$, l'anion restant invariant. $(\Delta\ Ln_k^{obs})_i$ est défini comme étant la différence de déplacement chimique d'un site $i$ en absence et en présence de sel : $(\Delta\ Ln_k^{obs})_i = (\delta_0)_i - (\delta\ Ln_k)_i$. Si le phénomène de pseudocontact prédomine, les rapports relatifs aux différents sites $i$ doivent être sensiblement égaux entre eux pour une molécule donnée. Dans le cas contraire, ils doivent varier de façon significative [([7]), ([8]), ([9])]. Nous avons choisi comme sels de lanthanides les chlorures de

praséodyme ($PrCl_3$, 7 $H_2O$) et d'europium ($EuCl_3$, 6 $H_2O$); bien qu'ils soient moins réactifs que les nitrates et les perchlorates correspondants [10], ils sont utilisables avec les acides **1** et **2** qui ont des constantes de dissociation suffisamment fortes ($pK_1 = 3,85$; $pK_2 = 4,45$ : 25°C, $H_2O$/EtOH 50 % en volume).

En traçant, à partir des déplacements induits observés en présence de l'un ou l'autre des sels (*fig.* 1 et 2), les courbes $(\Delta\, Ln_1^{obs})_i = f(\Delta\, Ln_2^{obs})_i$, nous avons obtenu deux droites (*voir*, à titre d'exemple, la figure 3 relative au composé **2**). On peut donc en conclure l'intervention d'un phénomène de pseudocontact prépondérant.

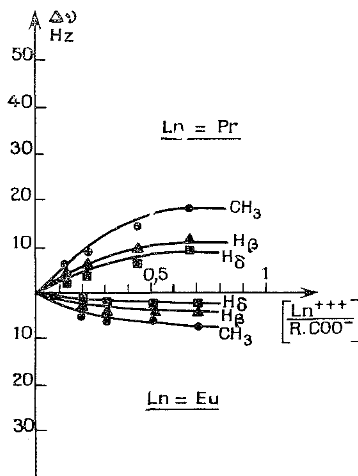



Fig. 1. — Composé **1**.

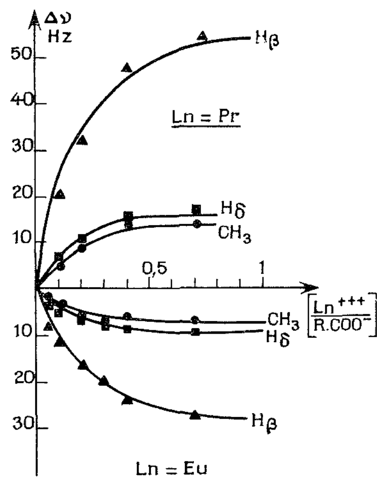



Fig. 2. — Composé **2**.

Déplacements induits pour différents rapports de concentration sel/substrat.

Dès lors, il est possible de relier les déplacements observés à la géométrie du complexe sel de lanthanide-acide α-éthylénique. En effet, si l'on calcule, pour deux sites $i$ et $j$ d'une même molécule, le rapport $R_{i,j}$ tel que

$$R_{i,j} = (\Delta\, Ln_k^{obs})_i / (\Delta\, Ln_k^{obs})_j,$$

on a

$$R_{i,j} = (\Delta\, Ln_k \max)_i / (\Delta\, Ln_k \max)_j \quad [(^{11}), (^{12})]$$

$(\Delta\, Ln_k \max)_i$ est estimé à partir de la formule de McConnell-Robertson [13], où $\theta_i$ est l'angle formé par les directions $Ln_k - H_i$ et $Ln_k - O^-$, et $r_i$ la distance du site d'association au site considéré :

$$(\Delta\, Ln_k \max)_i = K(3 \cos^2 \theta_i - 1)/r_i^3.$$

Compte tenu de la non-coplanéité des doubles liaisons dans ce type de composés [14], l'examen des modèles moléculaires de Dreiding montre que le facteur angulaire peut être considéré comme constant pour les sites autres que le groupement méthoxyle. Dans ces conditions, on a alors

$$\text{(I)} \qquad R_{i,j} \simeq (r_j / r_i)^3.$$

Les valeurs suivantes ont été obtenues :

composé **1** : $R_{H_\beta, CH_3} = 0{,}68 \pm 0{,}05$; $R_{H_\beta, H_\delta} = 1{,}48 \pm 0{,}16$;

composé **2** : $R_{H_\beta, CH_3} = 3{,}3 \pm 0{,}2$; $R_{H_\beta, H_\delta} = 3{,}1 \pm 0{,}2$ (la valeur donnée pour chaque $R_{i,j}$ est la moyenne arithmétique de celles obtenues pour les différents rapports de concentration sel/acide). Tenant compte de la relation (I), on en déduit aisément que l'acide **1** a la configuration (E, E) et l'acide **2** la configuration (Z, E).

Dans le seul cas du composé **1**, le déplacement des protons du groupement méthoxyle (non représenté sur la figure 1) est de sens opposé à celui des autres protons de la molécule. Ce fait, qui confirme l'intervention d'un phénomène de pseudocontact prépondérant, peut s'expliquer en considérant que le site de complexation est fortement encombré par la présence du groupement méthyle en position γ. Dans ces conditions, le sel de lanthanide tend

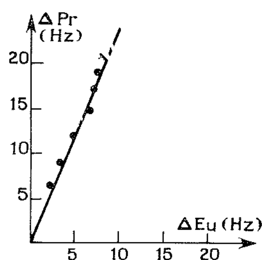



Fig. 3

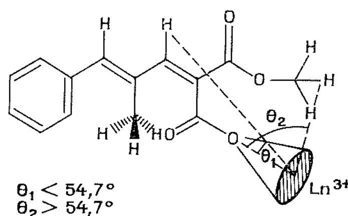



Fig. 4

Fig. 3. — $(\Delta \text{Ln}_1)_i = f(\Delta \text{Ln}_2)_i$.

Fig. 4. — Localisation du cation $Ln^{3+}$ pour le composé **1**.

à s'éloigner des groupements encombrants du substrat ([15]) et le complexe à adopter la conformation représentée sur la figure 4, dans laquelle l'angle $\theta_i$, relatif au groupement méthoxyle, est supérieur à 54,7°. Le facteur angulaire $3\cos^2\theta_i - 1$ pour ce groupement est alors de signe opposé à celui relatif aux autres protons de la molécule, ce qui entraîne le déplacement en sens opposé observé.

Par contre, dans le composé **2**, le site d'association étant beaucoup moins encombré, le métal n'occupe pas de position privilégiée dans l'espace.

*En conclusion*, l'association des sels de lanthanides avec les sites carboxyliques donnant lieu à des déplacements dus essentiellement à un phénomène de pseudocontact, leur utilisation en RMN peut permettre d'élucider la configuration des composés acides. La grande sélectivité de ces sels pour la fonction acide carboxylique peut conférer à cette méthode un intérêt accru lorsque la molécule renferme d'autres sites réactifs vis-à-vis des chélates usuels en simplifiant considérablement les interprétations.

M^me N. Platzer a contribué, par de fructueuses discussions, à la réalisation de ce travail.

(*) Séance du 3 février 1975.

(1) C. Beaute, Z. W. Wolkowski, J. P. Merda et D. Lelandais, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2473.
(2) J. K. M. Sanders et D. H. Williams, *Chem. Comm.*, 1970, p. 422.
(3) J. P. Schoffner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 1599.
(4) F. A. Hart, G. P. Moss et M. L. Staniforth, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3389.
(5) A. D. Sherry, C. Yoshida, E. R. Birnbaum et D. W. Darnall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3011.

(6) A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden et D. M. Rackham, *Chem. Rev.*, 73, 1973, p. 553.

(7) J. K. M. Sanders, S. W. Hanson et D. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5325.

(8) B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams et A. V. Xavier, *Chem. Comm.*, 1972, p. 791.

(9) E. R. Birnbaum et T. Moeller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7274.

(10) Nous avons constaté expérimentalement une différence sensible de réactivité entre ces sels vis-à-vis d'un même composé.

(11) D. R. Kelsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1764.

(12) N. Platzer, J. J. Basselier et P. Demerseman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1717.

(13) H. M. McConnell et R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1361.

(14) S. Rebueeat, D. Davoust, M. Giraud et D. Molho, *Bnll. Soc. Chim. Fr.*, 1974, p. 2892.

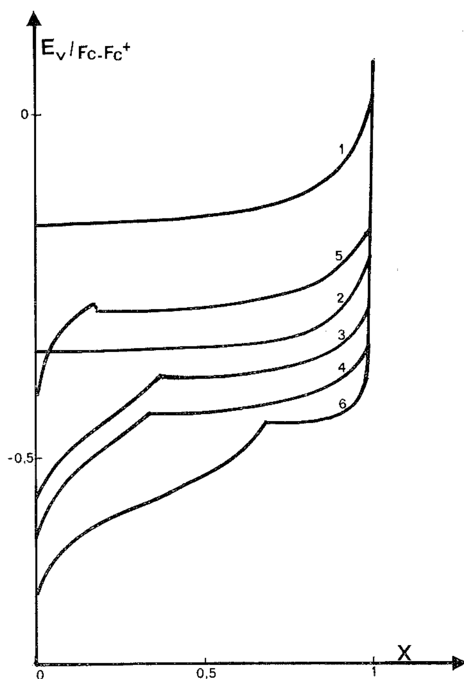
(15) J. D. Roberts, G. E. Hawkes, J. Husar, A. W. Roberts et D. W. Roberts, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 1833.

*Laboratoire de Chimie*
*du Muséum National d'Histoire Naturelle*,
63, *rue Buffon*, 75005 *Paris*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Stabilité de quelques complexes de l'argent dans le carbonate d'éthylène à* 40°C. Note (*) de MM. **Jean-Yves Cabon**, **Maurice L'Her** et **Maurice Le Démezet**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les formules et constantes de stabilité de quelques complexes de l'argent (I) avec les ions tétraphénylborate, iodate, thiocyanate, chlorure, bromure et iodure dans le carbonate d'éthylène ont eté déterminées par potentiométrie à 40°C et à force ionique 0,1 M.

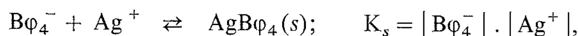
Afin d'estimer l'importance du pouvoir de solvatation du carbonate d'éthylène vis-à-vis des espèces ioniques, nous avons entrepris d'étudier la stabilité de quelques complexes de l'argent (I) dans ce milieu dissociant. Une électrode d'argent étant indicatrice de la concentration des ions $Ag^+$ dans le solvant ([1]), nous avons déterminé par des mesures



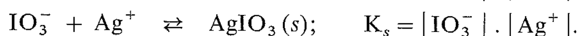

Titrages potentiométriques par le perchlorate d'argent 0,1 M en milieu $Et_4NC\ 1O_4$ 0,1 M :
*courbe* 1 : $Bu_4NB\ \varphi_4$ 0,01 M; *courbe* 2 : $Et_4NIO_3$ 0,01 M; *courbe* 3 : $Et_4NC\ 1$ 0,01 M; *courbe* 4 : $Et_4NBr$ 0,01 M; *courbe* 5 : $Et_4NSCN$ 0,01 M; *courbe* 6 : $Et_4NI$ 0,01 M.

potentiométriques, les formules et les constantes de stabilité des complexes de l'argent (I) avec les anions tétraphénylborate, iodate, chlorure, bromure, thiocyanate et iodure. Ces déterminations ont été effectuées à 40°C dans des conditions expérimentales précédemment décrites ([2]).

COMPLEXES AVEC LES IONS TÉTRAPHÉNYLBORATE ET IODATE. — Lors du titrage du tétraphénylborate de tétrabutylammonium ou de l'iodate de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent (*fig.*, courbes 1 et 2), le tétraphénylborate ou l'iodate d'argent précipite dès les premières additions de titrant suivant les réactions :



$$B\varphi_4^- + Ag^+ \rightleftarrows AgB\varphi_4(s); \qquad K_s = |B\varphi_4^-| \,.\, |Ag^+|,$$



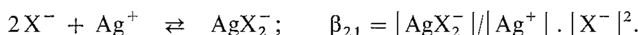
$$IO_3^- + Ag^+ \rightleftarrows AgIO_3(s); \qquad K_s = |IO_3^-| \,.\, |Ag^+|.$$

L'analyse des courbes de titrage potentiométrique permet de déterminer les produits de solubilité correspondants (tableau).

TABLEAU

| Complexant | $p\,\beta_{21}$ | $p\,\beta_{43}$ | $p\,\beta_{31}$ | $p\,K_p$ | $p\,K_s$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $B\,\varphi_4^-$ ........... | – | – | – | – | 13 |
| $IO_3^-$ ............ | – | – | – | – | 16,1 |
| $Cl^-$ ............ | −17,4 | – | – | 16,9 | $17,1_5$ |
| $Br^-$ ............ | −18 | – | – | 17,6 | 17,8 |
| $I^-$ ............. | −19,7 | −57,4 | – | 18,4 | 18,8 |
| $SCN^-$ .......... | −13,8 | – | −16,8 | 15,5 | 14,6 |

COMPLEXES AVEC LES IONS CHLORURE ET BROMURE. — Le chlorure et le bromure ont des comportements semblables. Les courbes de titrage du chlorure de tétraéthylammonium et du bromure de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent (*fig.*, courbes 3 et 4) présentent un point singulier vers $x = 0,4$. Lorsque l'anion est en excès, il se forme les complexes mononucléaires solubles de type $AgX_2^-$ suivant la réaction :



$$2X^- + Ag^+ \rightleftarrows AgX_2^-; \qquad \beta_{21} = |AgX_2^-| / |Ag^+| \,.\, |X^-|^2.$$

L'équation de la courbe de titrage potentiométrique est du type

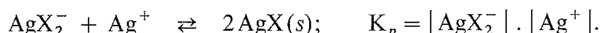
$$E = B + 0,062\{(\log x - 2\log(1-x)\},$$

avec $0 < x < 0,4$ et

$$B = E^0 + 0,062\,p\,\beta_{21} - 0,062\log C_0.$$

Nous avons tracé les variations de E en fonction de $(\log x - 2\log(1-x))$; lorsque $x$ varie de 0 à 0,4, la courbe est une droite de pente 0,062 ce qui confirme la validité de la réaction de titrage proposée. Les valeurs de $p\,\beta_{21}$ consignées dans le tableau ont été calculées après détermination graphique de la constante B.

Par addition d'un excès d'argent, lors de la poursuite du titrage de $X^-$, l'halogénure d'argent précipite suivant la réaction



$$AgX_2^- + Ag^+ \rightleftarrows 2AgX(s); \qquad K_p = |AgX_2^-| \,.\, |Ag^+|.$$

La valeur de $K_p$, déterminée graphiquement, permet de calculer le produit de solubilité de l'halogénure d'argent (tableau) par l'intermédiaire de la relation $K_s^2 = K_p/\beta_{21}$.

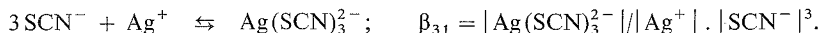
COMPLEXES AVEC L'ION THIOCYANATE. — Lors du titrage potentiométrique du thiocyanate de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent (*fig.*, courbe 5), l'équation de la courbe de titrage est du type

$$E = C + 0,062\{\log x - 3\log(1-3x)\},$$

avec $0 < x < 0{,}1$ et

$$C = E^0 + 0{,}062\, p\beta_{31} - 0{,}124 \log C_0.$$

Ce résultat correspond à la formation du complexe soluble $Ag(SCN)_3^{2-}$ selon la réaction



$$3\,SCN^- + Ag^+ \leftrightarrows Ag(SCN)_3^{2-}; \qquad \beta_{31} = |Ag(SCN)_3^{2-}|/|Ag^+|\,.\,|SCN^-|^3.$$

La valeur de $\beta_{31}$ (tableau) est calculée comme précédemment après détermination graphique de la constante C.

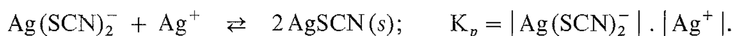
A partir de $x = 0{,}1$, les points expérimentaux s'écartent de la droite théorique; il se superpose donc un autre équilibre, la formation de $Ag(SCN)_2^-$ suivant la réaction



$$2\,Ag(SCN)_3^{2-} + Ag^+ \leftrightarrows 3\,Ag(SCN)_2^-; \qquad K_{21} = |Ag(SCN)_2^-|^3/|Ag^+|\,.\,|Ag(SCN)_3^{2-}|^2.$$

A partir de $\beta_{31}$ nous avons calculé pour divers points expérimentaux la valeur de $\beta_{21}$, constante de formation de $Ag(SCN)_2^-$. La valeur obtenue (tableau) est constante pour $0{,}1 < x < 0{,}18$ ce qui confirme l'existence simultanée de $Ag(SCN)_3^{2-}$ et $Ag(SCN)_2^-$. La connaissance de $\beta_{21}$ et de $\beta_{31}$ permet de calculer $K_{21} = \beta_{23}^3/\beta_{31}^2$.

Lors de la poursuite du titrage $x > 0{,}18$ le thiocyanate d'argent précipite selon



$$Ag(SCN)_2^- + Ag^+ \rightleftarrows 2\,AgSCN(s); \qquad K_p = |Ag(SCN)_2^-|\,.\,|Ag^+|.$$

On détermine $K_p$ et $K_s$ comme dans les cas précédents (tableau).

Complexes avec l'ion iodure. — L'iodure a dans le carbonate d'éthylène un comportement différent des autres anions complexants étudiés; on note, en effet, lors du titrage de l'iodure de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent (*fig.*, courbe 6) la formation successive des complexes solubles $AgI_2^-$ et $Ag_3I_4^-$. Pour $0 < x < 0{,}28$, l'équation de la courbe de titrage est de la forme

$$E = B + 0{,}062\,\{\log x - 2\log(1-x)\},$$

ce qui indique la formation quantitative du complexe $AgI_2^-$.

Ensuite, il y a formation de $Ag_3I_4^-$ à partir de $AgI_2^-$ suivant la réaction



$$2\,AgI_2^- + Ag^+ \rightleftarrows Ag_3I_4^-; \qquad K_{43} = |Ag_3I_4^-|/|Ag^+|\,.\,|AgI_2^-|^2.$$

L'équation de la courbe de titrage potentiométrique est alors

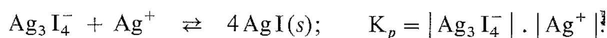
$$E = D - 0{,}062\,\{2\log(3-4x) - \log(2x-1)\},$$

avec $0{,}5 < x < 0{,}66$ et

$$D = E^0 - 0{,}062\, pK_{43} - 0{,}062 \log C_0 - 0{,}062 \log 2.$$

La valeur de $K_{43}$ ainsi déterminée, permet de calculer $\beta_{43}$ constante de formation de $Ag_3I_4^-$ à partir de la relation : $\beta_{43} = K_{43}\,.\,\beta_{21}^2$.

La précipitation de l'iodure d'argent a lieu à partir de $Ag_3I_4^-$ :



$$Ag_3I_4^- + Ag^+ \rightleftarrows 4\,AgI(s); \qquad K_p = |Ag_3I_4^-|\,.\,|Ag^+|.$$

$K_p$ est obtenu aisément à partir des données expérimentales, ce qui permet de calculer le produit de solubilité de l'iodure d'argent en utilisant la relation $K_s = K_p/\beta_{43}$. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau.

Les valeurs élevées des produits de solubilité des sels d'argent et des constantes de formation des complexes supérieurs démontrent la grande stabilité des différentes espèces étudiées. Ces résultats confirment la faiblesse de la solvatation des espèces ioniques dans le carbonate d'éthylène.

(*) Séance du 24 février 1975.

(1) J. Y. Cabon, M. L'Her et M. Le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975 (sous presse).
(2) J. Y. Cabon, M. L'Her et M. Le Demezet, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 357.

*Laboratoire de Chimie analytique,*
*Université de Bretagne occidentale,*
*U. E. R. scientifiques,*
6, *avenue Victor-Le-Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Stabilités des complexes d'argent de la pyrazine et de quelques-uns de ses dérivés en milieu eau-éthanol.* Note (*) de MM. **Guy Berthon** et **Kouassi Houngbossa** [1], présentée par M. Paul Laffitte.

Les constantes de stabilité des complexes de l'argent avec la pyrazine et ses dérivés 2-méthyl, 2.5-diméthyl, 2.6-diméthyl, 2-chloro et 2-amino substitués ont été déterminées à 25°C, en solvant eau-éthanol à 52 % en poids et à la force ionique O, 1 M, $KNO_3$, au moyen des électrodes métal-complexes correspondantes.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'une précédente étude effectuée sur les mêmes systèmes en milieu aqueux.

INTRODUCTION. — Parmi les complexes métalliques d'amines hétérocycliques, ceux de la pyrazine et de ses produits de substitution n'ont jusqu'alors fait l'objet que de rares investigations [(2), (3), (4)].

Cependant, dans le cadre de la poursuite d'une étude plus générale sur la coordination de ce type de composés [(5), (6), (7)], nous avons récemment déterminé les grandeurs thermodynamiques de complexation de l'argent par la pyrazine (8) et ses dérivés 2-méthyl, 2.5-diméthyl, 2.6-diméthyl, 2-chloro et 2-amino substitués (9).

Certaines conclusions ont alors été émises sur les effets exercés par les groupements substituants sur la réactivité des atomes d'azote du cycle pyrazinique.

Faisant suite à ce travail, le présent mémoire a pour but d'analyser l'influence du solvant à 52 % en poids d'éthanol, d'une part sur la stabilité des complexes formés dans ces mêmes systèmes, d'autre part sur les effets de substituants précédemment mis en évidence.

PARTIE THÉORIQUE. — Nous ne reviendrons pas ici sur la définition du principe-même des électrodes métal-complexes, largement développé par ailleurs (10).

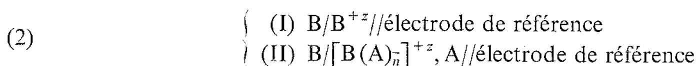
Rappelons cependant que lorsqu'un métal B plonge dans une solution contenant conjointement des ions $B^{+z}$ de ce même métal et un coordinat A pour former une électrode du type



$$(1)\qquad B/[B(A)_{\bar{n}}]^{+z}, A,$$

on peut, lorsque la concentration globale $C_A$ du coordinat est très largement en excès en regard de sa correspondante $C_B$ en ion métallique, exprimer le rapport $C_B/[B]$ en fonction des valeurs de $C_A$ et des constantes globales de stabilité $\beta_n$ des complexes engendrés entre B et A; [B] représentant ici la fraction de concentration d'ion métallique demeurant à l'équilibre.

Ce rapport $C_B/[B]$ peut être mesuré par l'intermédiaire de la détermination des écarts entre tensions réversibles de cellules couplées du type



(2)
(I) $B/B^{+z}$//électrode de référence
(II) $B/[B(A)_{\bar{n}}]^{+z}$, A//électrode de référence

telles que celles dont nous ferons état dans le paragraphe suivant.

Dans un tel cas, à chaque addition de coordinat dans la cellule (2), (II) correspond un écart $E_I - E_{II}$ que l'on exprime en fonction de la concentration $C_A$ impliquée grâce à la

relation

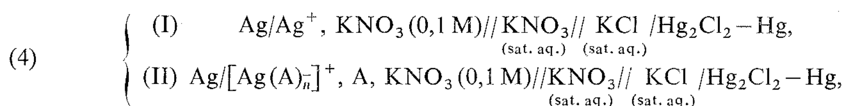
$$\exp\frac{E_I - E_{II}}{RT/zF} = \sum_0^N \beta_n C_A^n. \qquad (3)$$

Cette expression permet ensuite le calcul des constantes $\beta_n$ par la méthode de Leden exploitée soit graphiquement, soit numériquement à l'aide d'un programme d'ordinateur basé sur la méthode des moindres carrés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Appareillage, produits, technique.* — Les mesures ont été effectuées à ± 0,05 mV près, au moyen d'un « Research pH-meter Beckman » n° 101901, équipé d'électrodes « Beckman » d'argent et à calomel, de références respectives n° 39261D7 et n° 4970.

Les amines utilisées étaient de marque « Aldrich » pour la pyrazine, la 2-méthyl pyrazine et la 2.5-diméthyl pyrazine, « EGA » pour la 2.6-diméthyl pyrazine, la 2-amino pyrazine et la 2-chloro pyrazine; le nitrate de potassium introduit en tant qu'électrolyte support était de provenance « Prolabo », toutes ces substances ayant la qualité « pour analyses ».

Les cellules électrochimiques mises en œuvre étaient du type



$$(4)\quad \begin{cases} \text{(I)} & Ag/Ag^+,\ KNO_3\,(0{,}1\ M)//\underset{\text{(sat. aq.)}}{KNO_3}//\ \underset{\text{(sat. aq.)}}{KCl}\ /Hg_2Cl_2-Hg, \\ \text{(II)} & Ag/[Ag(A)_n^-]^+,\ A,\ KNO_3\,(0{,}1\ M)//\underset{\text{(sat. aq.)}}{KNO_3}//\ \underset{\text{(sat. aq.)}}{KCl}\ /Hg_2Cl_2-Hg, \end{cases}$$

la concentration globale initiale d'argent y étant fixée à $2.10^{-5}$ M.

La composition du solvant eau-éthanol à 52 % en poids a été vérifiée par la mesure de sa densité à 20°C.

Les solutions ont été maintenues à 25 ± 0,05°C au moyen d'un thermostat à circulation et agitées uniformément durant l'ensemble des expériences.

*Résultats.* — Trois séries de mesures au moins ont été effectuées sur chaque système.

TABLEAU I

*Calcul des constantes de stabilité : données expérimentales*

(25°C; $\mu$ = 0,1 M, $KNO_3$; solvant eau-éthanol à 52 % en poids)

| Système Ag-pyrazine (*p*) | | Système Ag-2 méthyl *p* | | Système Ag-2,5 diméthyl *p* | | Système Ag-2 chloro *p* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_A.10^2$ (mol.$1^{-1}$) | $E_I-E_{II}$ (mV) | $C_A.10^2$ (mol.$1^{-1}$) | $E_I-E_{II}$ (mV) | $C_A.10^2$ (mol.$1^{-1}$) | $E_I-E_{II}$ (mV) | $C_A.10^2$ (mol.$1^{-1}$) | $E_I-E_{II}$ (mV) |
| 0,961 | 6,10 | 7,219 | 41,90 | 0,567 | 8,75 | 2,752 | 6,40 |
| 2,802 | 15,90 | 7,984 | 44,65 | 1,124 | 16,15 | 3,601 | 8,10 |
| 4,499 | 23,95 | 8,723 | 47,20 | 1,669 | 22,45 | 4,419 | 9,85 |
| 6,079 | 30,20 | 9,438 | 49,85 | 2,204 | 27,45 | 5,208 | 11,25 |
| 7,551 | 35,40 | 10,130 | 52,20 | 2,729 | 31,90 | 5,970 | 12,80 |
| 8,926 | 40,25 | 10,800 | 54,45 | 3,244 | 36,05 | 6,705 | 14,15 |
| 10,214 | 44,10 | 11,449 | 56,55 | 3,749 | 40,00 | 7,415 | 15,50 |
| 11,423 | 47,55 | 12,078 | 58,35 | 4,245 | 43,45 | 8,102 | 16,60 |
| 12,560 | 50,80 | 12,689 | 60,15 | 4,732 | 46,30 | 8,766 | 17,60 |
| 13,620 | 53,10 | 13,280 | 61,80 | 5,210 | 49,15 | 9,408 | 18,80 |
| 14,641 | 55,80 | 13,855 | 63,4 | 5,679 | 51,65 | 10,030 | 19,75 |
| 15,595 | 58,10 | 14,413 | 64,6 | 6,140 | 53,75 | 10,633 | 20,80 |
| 16,499 | 60,40 | 14,955 | 66,0 | 6,593 | 55,90 | 11,218 | 21,60 |

Le tableau I consigne pour l'une d'entre elles choisie arbitrairement en exemple relativement à quatre des coordinats envisagés, les concentrations $C_A$ et les écarts correspondants $E_I - E_{II}$ entre tensions réversibles des couples de cellules de type (4).

Le tableau II rassemble les valeurs des constantes de stabilité des complexes ainsi caractérisés en milieu eau-éthanol et les confronte à celles précédemment obtenues dans le solvant aqueux [(8), (9)].

TABLEAU II

*Constantes de stabilité des complexes d'argent*

(25°C; $\mu = 0{,}1$ M, $KNO_3$; solvant eau-éthanol à 52 % en poids).

| Système | log $\beta_1$ | log $\beta_2$ |
|---|---|---|
| Pyrazine (*p*) | 1,41 ± 0,01 | 2,26 ± 0,01 |
| | 1,38 (8) | 2,41 (8) |
| 2-méthyl *p* | 1,54 ± 0,01 | 2,48 ± 0,01 |
| | 1,65 ± 0,01 (9) | 2,76 ± 0,02 (9) |
| 2.5-diméthyl *p* | 1,85 ± 0,03 | 2,89 ± 0,04 |
| | 1,96 ± 0,01 (9) | 3,13 ± 0,03 (9) |
| 2.6-diméthyl *p* | 2,22 ± 0,05 | 2,9 ± 0,1 |
| | 1,95 ± 0,02 (9) | 3,46 ± 0,10 (9) |
| 2-chloro *p* | 0,99 ± 0,01 | 1,28 ± 0,02 |
| | 0,96 ± 0,01 (9) | 1,53 ± 0,05 (9) |
| 2-amino *p* | 2,85 ± 0,01 | 4,33 ± 0,01 |
| | 1,81 ± 0,02 (9) | 3,50 ± 0,01 (9) |

CONCLUSION. — L'influence du solvant sur la stabilité des complexes d'ordre 1 semble assez inégale. Par contre, mis à part ceux du système Ag-2-aminopyrazine, les complexes d'ordre 2 sont tous moins stables en milieu aquo-éthanolique que dans l'eau.

Cette évolution est contraire à celle enregistrée par d'autres auteurs sur les complexes d'argent de la pyridine (11), mais pourrait cependant être interprétée par une importante diminution du rôle de l'eau dans la coordination en solvant mixte. En effet, l'expulsion d'une quantité moindre de molécules d'hydratation durant la réaction provoquerait un abaissement relatif de l'entropie correspondante et par conséquent une diminution de la stabilité du complexe.

Un tel comportement a d'ailleurs déjà été mis en évidence par nous lors de l'étude des complexes d'argent de la pipérazine dans le même solvant (12).

En ce qui concerne les effets exercés par les substituants, les groupements $CH_3$ et $NH_2$, à caractères donneurs d'électrons, provoquent, comme dans l'eau, un accroissement de la stabilité des complexes, particulièrement le groupement amino.

Par contre, la présence d'un groupement chloro, à caractère accepteur, entraîne une diminution de stabilité des espèces correspondantes.

La composition du solvant ne modifie donc pas de manière significative l'influence des groupements substituants sur la coordination.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) Avec la collaboration technique de Mme M. J. Croissant.

(2) *Stability constants*, Supplément n° 1, Special Publication 25, The Chemical Society, London, 1971.

([3]) S. J. Ashcroft et C. T. Mortimer, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Acedamic Press, London, 1970.

([4]) J. M. Malin et R. E. Sheperd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 3203.

([5]) G. Berthon et O. Enea, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2793.

([6]) K. Houngbossa, G. Berthon et O. Enea, *Thermochimica Acta*, 6, 1973, p. 215.

([7]) M. J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochimica Acta*, 8, 1974, p. 433.

([8]) G. Berthon et O. Enea, *Thermochimica Acta*, 6, 1973, p. 57.

([9]) K. Houngbossa, O. Enea et G. Berthon, *Thermochimica Acta*, 10, 1974, p. 415.

([10]) G. Berthon et C. Luca, *Anal. Chim. Acta*, 51, 1970, p. 239.

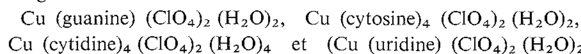
([11]) M. Molina, M. Angst, E. K. Garcia et C. V. Melios, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 3215.

([12]) O. Enea, K. Houngbossa et G. Berthon, *Thermochimica Acta*, 6, 1973, p. 309.

*Laboratoire de Thermodynamique chimique*
*et Électrochimie,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des nouveaux composés de coordination du cuivre avec des constituants d'acides nucléiques.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bonnet**, **Yves Jeannin** et **Alain Mosset**, présentée par M. Georges Chaudron.

Quatre nouveaux composés de coordination du cuivre (II) avec des constituants nucléiques ont été préparés. Il s'agit de


Cu (guanine) $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$, Cu (cytosine)$_4$ $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$,

Cu (cytidine)$_4$ $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_4$ et (Cu (uridine) $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$

préparés sous forme de monocristaux. Les conditions d'obtention sont décrites et les caractéristiques des mailles cristallographiques précisées.

On sait depuis de longues années qu'un certain nombre de maladies et de troubles métaboliques sont dus à un manque ou à un excès d'ions métalliques dans l'organisme. Mais on ignore souvent le rôle exact de ces ions métalliques et la façon dont ils remplissent ce rôle. Par ailleurs, certaines maladies sont traitées avec succès par l'emploi de sels de métaux de transition : sels de platine en chimiothérapie de certains cancers ([1]), sels d'or dans des traitements de fond d'arthrite rhumatoïde... Là encore, bien souvent, le mode d'action exact de ces métaux n'est pas connu.

Depuis quelques années, de nombreux travaux portent sur ces problèmes et quelques éléments de réponse commencent à être suggérés après utilisation de méthodes chimiques et physicochimiques. C'est dans cette optique que nous avons abordé par diffraction des rayons X l'étude des composés de coordination des métaux de transition, et principalement du cuivre (II), avec les constituants des acides nucléiques. On sait en effet que les ions $Cu^{2+}$ déstabilisent la double hélice de l'ADN ([2]) mais on ne connaît pas les sites de liaison du cuivre avec les différents constituants de l'ADN : les travaux cristallochimiques parus à ce jour ne concernent que les complexes du cuivre (II) avec certaines bases purines et pyrimidines [([3]) à ([13])].

La présente Note concerne la synthèse de quatre nouveaux composés de coordination : Cu (guanine) $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$, Cu (cytosine)$_4$ $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$, Cu (cytidine)$_4$ $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_4$, Cu (uridine) $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$ sous forme de monocristaux, ainsi que l'amorce de leur étude cristallochimique.

SYNTHÈSES. — 1° *Complexe cuivre* (II)-*guanine.* — Une solution éthanolique de perchlorate de cuivre (II) est ajoutée directement à de la guanine en poudre dans le rapport molaire Cu/guanine = 2/1. La réaction se produit au cours d'une ébullition de 15 mn. Les cristaux obtenus par évaporation se décomposent lentement à l'air humide. Les résultats de l'analyse chimique (tableau I) conduisent à envisager la formule globale Cu (guamine) $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_{3,5}$. Cependant, la sensibilité des cristaux à l'humidité ambiante pourrait expliquer l'écart à la formule Cu (guamine) $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$, déduite de la mesure de la densité de ces cristaux et du volume de la maille cristalline décrit ci-dessous.

2° *Complexe cuivre* (II)-*cytosine.* — Ce composé est préparé par mélange de solutions aqueuses, à pH = 6, de perchlorate de cuivre (II) et de cytosine, dans le rapport molaire Cu/cytosine = 1/2. Le début de cristallisation se produit au bout de 1 h et conduit à une

multitude de petits cristaux bleu foncé. Ils servent à ensemencer une deuxième préparation qui donne des cristaux de taille acceptable pour une étude aux rayons X. Les résultats de l'analyse chimique (tableau I) montrent que le complexe est du type 1/4 : Cu (cytosine)$_4$ $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$.

3° *Complexe cuivre* (II)-*cytidine.* — La préparation de ce complexe est identique à celle du complexe précédent. La solution laisse déposer des cristaux violets stables à l'air. Il s'agit aussi d'un complexe 1 : 4 de formule globale Cu (cytidine)$_4$ $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_4$ (tableau I).

4° *Complexe cuivre* (II)-*uridine.* — La synthèse de ce complexe est analogue à celle des deux composés précédents sauf que le pH de la solution est amené à 10 par addition de soude. La solution bleue foncée laisse déposer de très beaux cristaux bleu vert. Le complexe obtenu est du type 1 : 1 car la formule globale déduite de l'analyse chimique est Cu (uridine) $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$ (tableau I).

TABLEAU I

| | C | | H | | N | | Cu | | Cl | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | calc. | mes. | calc. | mes. | calc. | mes. | calc. | mes. | calc. | mes. |
| Cu-guanine... | 13,36 | 12,04 | 2,02 | 2,58 | 15,58 | 14,02 | 14,13 | 13,30 | 15,77 | 14,31 |
| Cu-cytosine... | 25,97 | 25,95 | 1,22 | 3,43 | 22,63 | 22,34 | 8,55 | 8,52 | 9,55 | 10,96 |
| Cu-cytidine... | 33,07 | 32,23 | 4,32 | 4,63 | 12,86 | 12,81 | 4,86 | 4,90 | 5,42 | 5,33 |
| Cu-uridine.... | 19,92 | 19,13 | 2,23 | 3,45 | 5,34 | 5,20 | 11,79 | 11,89 | 13,06 | 4,36 (*) |

(*) Ce résultat correspond à 0,65 $ClO_4^-$ pour un Cu, résultat surprenant. Par ailleurs, la densité calculée à partir d'une analyse, égale à 1,61 n'est pas en bon accord avec la densité mesurée égale à 1,65. L'accord est bien meilleur si la densité est calculée à partir de la formule Cu (uridine) $(ClO_4)_2$ $(H_2O)_2$ : $d = 1,64$. Il est donc fort probable que le dosage du chlore est erroné.

Les formules de tous ces complexes ont été déterminées après analyse chimique élémentaire du carbone, de l'oxygène, de l'azote, du cuivre et du chlore. Cette analyse a été pratiquée par le centre de Microanalyse du C. N. R. S. sur des cristaux soigneusement triés à la main

TABLEAU II

| | Cu-guanine | Cu-cytosine | Cu-Cytidine | Cu-uridine |
|---|---|---|---|---|
| Paramètres cristallographiques........... | $a = 15,05$ (1) Å | $a = 11,66$ (1) Å | $a = 10,66$ (1) Å | $a = 23,72$ (2) Å |
| | $b = 7,207$ (5) Å | $b = 13,77$ (1) Å | $b = 20,02$ (2) Å | – |
| | $c = 13,56$ (1) Å | $c = 11,41$ (1) Å | $c = 24,94$ (2) Å | – |
| | – | $\alpha = 91,4$ (5)° | – | – |
| | $\beta = 98,5$ (5)° | $\beta = 113,7$ (5)° | – | – |
| | – | $\gamma = 121,3$ (5)° | – | – |
| Extinctions systématiques.............. | $h\ 0\ l : l = 2n$ | aucune | $h\ 0\ 0 : h = 2n$ | aucune |
| | $0\ k\ 0 : k = 2n$ | – | $0\ k\ 0 : k = 2n$ | – |
| Groupe d'espace....... | p $2_1/c$ | P 1 ou P $\bar{1}$ | P $2_1$ $2_1$ 2 | $P_{432}$ ou $P_{\bar{4}3m}$ |
| *d* mesurée............ | 2,06 (2) | 1,79 (1) | 1,66 (1) | 1,65 (1) |
| *d* calculée............ | 2,05 | 1,78 | 1,63 | 1,64 |

ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE. — La maille cristalline de ces quatre nouveaux complexes a été déterminée à partir de monocristaux en utilisant une chambre de précession et la radiation $MoK_\alpha$ du molybdène. Le tableau II rassemble les paramètres cristallographiques des différents complexes, les extinctions systématiques, ainsi que les groupes spatiaux qui en découlent; il permet par ailleurs de comparer les densités déduites du volume de la maille cristalline et de la masse calculée sur la base de la formule envisagée à celles mesurées par flottation. Les mélanges utilisés pour ces mesures sont : 1, 1, 2, 2-tétrabromoéthane et 1,2-dichloroéthane pour le complexe cuivre-guanine, 1, 1, 2, 2-tétrabromoéthane et tétrachlorure de carbone pour les trois autres complexes.

*En conclusion*, cette étude a permis de mettre en évidence, à l'état solide, quatre nouveaux complexes du cuivre (II) avec des composants d'acides nucléiques et d'en préciser les mailles cristallines. Elle constitue l'étape préliminaire dans les déterminations de leurs structures par diffraction des rayons X, déterminations actuellement en cours.

(*) Séance du 24 février 1975.

(1) B. ROSENBERG et L. VANCAMP, *Cancer Res.*, 30, 1970, p. 1799.
(2) G. L. EICHORN, 194, 1962, p. 474.
(3) E. SLETTEN, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 1480.
(4) E. SLETTEN, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 1609.
(5) J. A. CARRABINE et M. SUNDARALINGAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 369.
(6) P. de MEESTER et A. C. SKAPSKI, *J. Amer. Soc.*, *Dalton Trans.*, 15, 1973, p. 1596.
(7) P. de MEESTER et A. C. SKAPSKI, *J. Chem. Soc.* A, 13, 1971, p. 2167.
(8) J. A. CARRABINE et M. SUNDARALINGAN, *Biochemistry*, 10, 1971, p. 292.
(9) A. TERZIS, A. L. BEAUCHAMP et R. RIVEST, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 1166.
(10) P. de MEESTER et A. C. SKAPSKI, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, 22. 1972, p. 2400.
(11) J. A. CARRABINE et M. SUNDARALINGAN, *J. Molec. Biol.*, 61, 1971, p. 287.
(12) M. R. TAYLOR, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 884.
(13) P. de MEESTER, D. M. L. COODGAME, K. A. PRICE et A. C. SKAPSKI, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 44, 1971, p. 510.

*Laboratoire de Chimie de Coordination*
*du C. N. R. S.*,
*route de Narbonne*,
31000 *Toulouse*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les fluorures* $MSnF_4$ *à structure* PbFCl (M = Pb, Sr, Ba). Note (*) de MM. **Georges Denès**, **Jean Pannetier** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nouveaux fluorures doubles $MSnF_4$ (M = Pb, Sr, Ba) ont été préparés. Ils cristallisent dans le système quadratique (groupe d'espace P 4/*n m m*). Leur structure dérive du type PbFCl : l'ordre entre les cations $M^{2+}$ et $Sn^{2+}$ oblige toutefois à doubler le paramètre *c*.

Le seul fluorure $MSnF_4$ actuellement connu est $PbSnF_4$ isolé par J. D. Donaldson [1]. Ce composé est obtenu, soit par voie aqueuse, soit en milieu anhydre fondu lors de l'étude systématique du binaire $PbF_2$-$SnF_2$. J. D. Donaldson donne les paramètres de maille et l'indexation du diagramme de poudre, mais ne précise ni le groupe spatial, ni le type structural de ce fluorure. Il signale n'avoir pu obtenir, par voie aqueuse ou par réaction en milieu fondu, aucun composé défini $MSnF_4$ quand M = Ca, Sr, Ba.

Comme le signale J. Flahaut [2], tous les composés MXY à anions mixtes X et Y ayant un caractère ionique cristallisent dans le type PbFCl quand X et Y sont de tailles très différentes. Deux seuls composés à anions identiques, ou de même taille, semblent connus : $UTe_2$ et BiOF; dans ce dernier cas, on peut toutefois soupçonner le doublet libre de $Bi^{3+}$ d'être responsable du type PbFCl, alors que la majorité des oxyfluorures MOF, où M est un cation volumineux, cristallise dans le type fluorine ou dérivé.

1. Préparation. — Les fluorures $BaSnF_4$, $SrSnF_4$ et $PbSnF_4$ ont été préparés par réaction en tubes scellés d'or, sous argon, de mélanges calculés de $BaF_2$, $SrF_2$ et $PbF_2$ et du fluorure stanneux $SnF_2$. Les températures de réaction sont de 250°C pour $PbSnF_4$, de 550°C pour $BaSnF_4$ et $SrSnF_4$. Pour ces deux composés, le tube scellé d'or est placé à l'intérieur d'un tube scellé de silice rempli d'argon.

Nous avons aussi préparé $PbSnF_4$ par voie aqueuse, selon la méthode de J. D. Donaldson [1] : l'addition à froid d'une solution saturée de nitrate de plomb à une solution à 30 % de $SnF_2$ entraîne la précipitation immédiate de $PbSnF_4$ qui est filtré, lavé, puis séché sous vide. Pour obtenir une meilleure cristallisation, on verse goutte à goutte une solution saturée de nitrate de plomb dans une solution aqueuse à 30 % de $SnF_2$, à 90°C. Les premiers cristaux formés sont redissous par addition de quelques gouttes de $HNO_3$ concentré. Un refroidissement lent permet d'obtenir $PbSnF_4$ sous forme de feuillets extrêmement minces et très fragiles. $BaSnF_4$ et $SrSnF_4$ n'ont pu être obtenus par cette méthode.

Par la méthode de voie sèche, nous avons essayé d'étendre cette série $MSnF_4$ à des cations $M^{2+}$ de rayon ionique plus petit. Aucune réaction n'a été décelée dans le cas des cations $Ca^{2+}$ et $Cd^{2+}$; dans le cas de l'europium divalent, on constate une oxydation de $Eu^{2+}$ par $Sn^{2+}$ avec formation de $EuF_3$ et d'étain métallique; avec $HgF_2$, on observe une réduction du sel mercurique en mercure métallique.

2. Caractérisation. — Le tableau donne le diffractogramme de chacun des trois fluorures. Ils cristallisent tous dans le système quadratique; le nombre de motifs par maille est Z = 2. Les paramètres de maille, les densités expérimentales et théoriques, ainsi que les rapports $c/2\,a$, sont les suivants :

$SrSnF_4$ : $a$ = 4,175 4 (8); $c$ = 11,448 (2); $d_{exp}$ = 4,80; $d_{calc}$ = 4,70; $c/2\,a$ = 1,37.

$PbSnF_4$ : $a$ = 4,219 6 (13); $c$ = 11,415 (3); $d_{exp}$ = 6,50; $d_{calc}$ = 6,57; $c/2\,a$ = 1,35.

$BaSnF_4$ : $a$ = 4,356 4 (6); $c$ = 11,289 (2); $d_{exp}$ = 5,10; $d_{calc}$ = 5,15; $c/2\,a$ = 1,30.

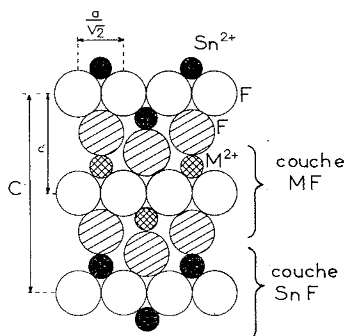
TABLEAU

| | | $PbSnF_4$ | | $BaSnF_4$ | | $SrSnF_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *h k l* | I | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ |
| 0 0 1..... | m | 11,596 | 11,410 | 11,421 | 11,289 | 11,451 | 11,448 |
| 0 0 2..... | m | 5,723 | 5,707 | 5,665 | 5,644 | 5,738 | 5,724 |
| 1 0 1..... | ttf | 3,954 | 3,957 | | 4,064 | 3,927 | 3,922 |
| 0 0 3..... | m | | 3,804 | 3,766 | 3,763 | 3,820 | 3,816 |
| 1 0 2..... | TF | 3,396 | 3,392 | 3,453 | 3,448 | 3,373 | 3,373 |
| 1 1 0..... | m | 2,986 | 2,983 | 3,083 | 3,080 | 2,951 | 2,952 |
| 0 0 4..... | F | 2,8559 | 2,8536 | 2,8260 | 2,8223 | 2,8621 | 2,8620 |
| 1 1 1..... | ttf | | 2,8867 | | 2,9718 | 2,8621 | 2,8589 |
| 1 1 2..... | ttf | | 2,6442 | 2,7047 | 2,7040 | | 2,6240 |
| 1 0 4..... | ttf | 2,3642 | 2,3638 | 2,3618 | 2,3687 | 2,3583 | 2,3607 |
| 1 1 3..... | ttf | 2,3500 | 2,3478 | 2,3860 | 2,3836 | | 2,3352 |
| 0 0 5..... | ttf | 2,2857 | 2,2829 | | 2,2578 | | 2,2897 |
| 2 0 0..... | m | 2,1109 | 2,1098 | 2,1799 | 2,1782 | 2,0886 | 2,0877 |
| 2 0 1..... | ttf | 2,0677 | 2,0746 | | 2,1387 | 2,0561 | 2,0538 |
| 1 1 4..... | m | 2,0677 | 2,0623 | 2,0831 | 2,0809 | 2,0561 | 2,0550 |
| 2 0 2..... | ttf | | 1,9789 | 2,0429 | 2,0321 | | 1,9613 |
| 1 0 5..... | tf | | 2,0079 | | 2,0046 | 2,0085 | 2,0076 |
| 0 0 6..... | tf | 1,9035 | 1,9024 | 1,8835 | 1,8815 | 1,9088 | 1,9081 |
| 1 1 5..... | ttf | | 1,8131 | | 1,8211 | 1,8105 | 1,8093 |
| 2 1 2..... | m | 1,7933 | 1,7916 | 1,8427 | 1,8416 | 1,7757 | 1,7752 |
| 1 0 6..... | m | 1,7344 | 1,7343 | 1,7265 | 1,7273 | 1,7350 | 1,7354 |
| 2 0 4..... | f | 1,6980 | 1,6964 | 1,7265 | 1,7244 | 1,6871 | 1,6867 |
| 0 0 7..... | ttf | | 1,6307 | | 1,6127 | 1,6367 | 1,6355 |
| 1 1 6..... | ttf | | 1,6041 | | 1,6057 | 1,6042 | 1,6025 |
| 1 0 7..... | tf | 1,5207 | 1,5210 | | 1,5124 | 1,5234 | 1,5228 |
| 2 2 0..... | tf | 1,4920 | 1,4920 | 1,5408 | 1,5402 | 1,4762 | 1,4762 |
| 2 1 5..... | ttf | | 1,4545 | | 1,4750 | 1,4475 | 1,4471 |
| 1 1 7..... | f | | 1,4309 | | 1,4288 | 1,4312 | 1,4306 |
| 2 2 2..... | f | | 1,4434 | | 1,4859 | 1,4312 | 1,4294 |
| 0 0 8..... | tf | 1,4262 | 1,4268 | | 1,3425 | | 1,4310 |
| 3 0 1..... | ttf | | 1,3960 | 1,4439 | 1,4403 | | 1,3816 |
| 2 0 6..... | ttf | | 1,4129 | 1,4242 | 1,4239 | | 1,4084 |
| 3 0 2..... | f | 1,3655 | 1,3656 | 1,4067 | 1,4063 | 1,3524 | 1,3524 |
| 2 1 6..... | f | 1,3412 | 1,3397 | | 1,3534 | 1,3340 | 1,3345 |
| 3 1 0..... | f | 1,3346 | 1,3343 | 1,3782 | 1,3776 | | 1,3204 |
| 2 2 4..... | f | 1,3216 | 1,3221 | 1,3531 | 1,3520 | | 1,3120 |
| 3 0 3..... | ttf | 1,3184 | 1,3193 | | 1,3548 | | 1,3075 |
| 2 0 7..... | tf | 1,2889 | 1,2902 | | 1,2961 | 1,2881 | 1,2875 |
| 3 1 2..... | tf | | 1,2993 | | 1,3383 | 1,2881 | 1,2866 |
| 1 1 8..... | tf | 1,2868 | 1,2872 | 1,2827 | 1,2829 | | 1,2877 |
| 0 0 9..... | ttf | | 1,2683 | | 1,2544 | 1,2730 | 1,2720 |
| 3 1 4..... | ttf | 1,2097 | 1,2087 | 1,2386 | 1,2380 | 1,1993 | 1,1989 |
| 2 0 8..... | ttf | 1,1817 | 1,1819 | 1,1846 | 1,1843 | 1,1810 | 1,1804 |
| 3 2 2..... | tf | 1,1467 | 1,1464 | 1,1812 | 1,1815 | | 1,1350 |
| 3 0 6..... | ttf | 1,1309 | 1,1310 | 1,1489 | 1,1496 | | 1,1244 |
| 1 0 10.... | tf | 1,1023 | 1,1018 | 1,0918 | 1,0928 | | 1,1041 |
| 4 0 0..... | ttf | | 1,0549 | 1,0887 | 1,0891 | | 1,0438 |
| 4 1 2..... | tf | | 1,0073 | 1,0383 | 1,0385 | | |
| 0 0 11.... | ttf | | 1,0377 | 1,0265 | 1,0263 | | |

Le paramètre *a* et le volume de maille sont des fonctions linéairement croissantes du rayon ionique du cation $M^{2+}$, tandis que *c* est linéairement décroissant.

Nous avons fait une étude sur chambres de Weissenberg et de précession d'un monocristal de $PbSnF_4$. Les taches de diffraction (*h k l*), avec $l \neq 0$, ont un profil très déformé en raison d'une imparfaite stratification des feuillets; les clichés de Laüe sont de très mauvaise qualité et nous n'avons pu effectuer de mesures d'intensité. Les clichés de Laüe montrent toutefois bien l'existence d'un axe quaternaire le long de $\vec{c}$. Les cristaux sont optiquement inactifs : seuls les groupes ponctuels $4/m\,m\,m$, $4\,m\,m$ et $4/m$ sont donc envisageables. Les strates de Weissenberg et de Buerger montrent une seule condition : $(h\,k\,0)$ : $h+k = 2\,n$. Seuls les groupes d'espace $P\,4/n$ et $P\,4/n\,m\,m$ doivent donc être retenus.

L'examen des diffractogrammes de poudre de PbFCl et des fluorures $MSnF_4$ nous a fait supposer une isotypie structurale et nous amène à retenir pour ces composés le




groupe d'espace $P\,4/n\,m\,m$. Le doublement du paramètre *c* serait alors dû à l'ordre des cations $M^{2+}$ et $Sn^{2+}$ le long de l'axe *c*. Ce doublement de *c* dans le groupe $P\,4/n\,m\,m$ est bien conforme aux relations groupe-sous-groupe isosymbolique déterminées par Y. Billiet ([3]). La valeur des rapports $c/2\,a$ est également en accord avec les valeurs observées habituellement dans les composés de structure PbFCl ([2]).

3. DISCUSSION. — Ces composés sont, à notre connaissance, les premiers fluorures connus à structure PbFCl. La figure représente le plan *ac* de cette structure et montre l'alternance des couches $(MF)^+$ et $(SnF)^+$ dont la cohésion est assurée par une couche d'ions fluor en zig-zag. Le rayon du fluor, plus petit que celui du chlore, explique pourquoi les rapports $c/2\,a$ de ces composés sont plus faibles que ceux des composés MFCl.

On peut remarquer que les paramètres « *a* » des fluorures $MSnF_4$ prennent des valeurs assez élevées, ce qui implique que les anions $F^-$ des couches $(MF)^+$ et $(SnF)^+$ ne soient plus tangents entre eux : ainsi, dans $BaSnF_4$, on trouve une distance $d\,(F-F) = a/\sqrt{2} = 3{,}08$ Å. Ceci entraîne que le cation $Sn^{2+}$ se trouve pratiquement dans le plan de la couche d'anions $F^-$ : cette hypothèse impliquerait une distance $Sn^{2+}-F^-$ égale à 2,18 Å, ce qui est tout à fait compatible avec les valeurs moyennes déjà connues ([4]). Par contre, l'existence d'un cation $Sn^{2+}$ coordiné par cinq fluors ne semble pas avoir déjà été observée.

Cette structure explique bien l'aspect feuilleté des cristaux obtenus : les ions $F^-$ qui assurent la cohésion entre les feuillets $(MF)^+$ et $(SnF)^+$ sont, par moitié très liés à un feuillet, par moitié repoussée par le doublet libre de l'ion $Sn^{2+}$ ; l'étude sur monocristal montre d'ailleurs bien que les plans de clivage sont des plans (001).

L'étude structurale est en cours pour déterminer avec précision les cotes *u* et *v* des anions et des cations le long de l'axe *c* et montrer, dans le cas précis de ces fluorures $MSnF_4$, les relations existant entre le type PbFCl et le type fluorine, ainsi que le rôle joué par le doublet libre de l'étain.

(*) Séance du 24 février 1975.

(1) J. D. Donaldson et B. J. Senior, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 1821.
(2) J. Flahaut, *J. Solid State Chem.*, 9, 1974, p. 124.
(3) Y. Billiet, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 96, 1973, p. 327.
(4) I. D. Brown, *J. Solid State Chem.*, 11, 1974, p. 214.

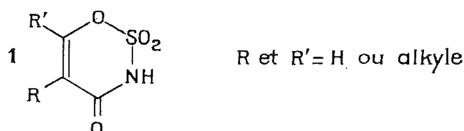
*Laboratoire de Chimie minérale D ;*
*Équipe associée au C. N. R. S.,*
*Université de Rennes,*
*avenue du Général-Leclerc,*
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'aryl-3 oxathiazine-1.2.3 one-4 dioxydes-2.2* [1]. Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah**, **Alain Guy** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

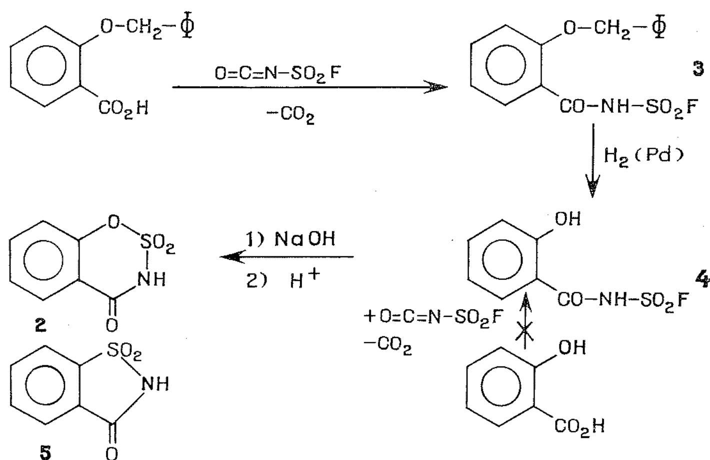
L'action du fluorure de sulfuryle sur les sels de sodium du salicylanilide et des anilides de l'acide hydroxy-2 naphtalène carboxylique-3 en milieu de diméthylformamide, vers 20°, conduit à la formation de fluorosulfates qui sont à la base d'une nouvelle gamme de composés hétérocycliques, des aryl-3 oxathiazine-1.2.3 one-4 dioxydes-2.2.

La synthèse de composés renfermant dans leurs molécules l'hétérocycle oxathiazine-1.2.3 one-4 dioxyde-2.2 et dont certains sels présentent de l'intérêt comme agents édulcorants, a été décrite dans un récent article [2].

Ainsi, les hétérocycles de structure **1** ont été obtenus soit par action de l'isocyanate de fluorosulfonyle sur des composés acétyléniques, soit par action de l'isocyanate de fluoro ou de chlorosulfonyle sur des composés plus complexes tels que des β-dicétones, des esters β-oxocarboxyliques ou des éthers benzylvinyliques [2].



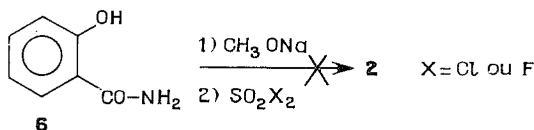

Dans la série benzénique, le terme le plus simple **2** qui peut être considéré comme l'homologue de la saccharine **5**, a été préparé par l'intermédiaire du benzylsalicylamide N-fluorosulfonylé **3** après hydrogénolyse en **4** et cyclisation au moyen de la soude caustique [2].



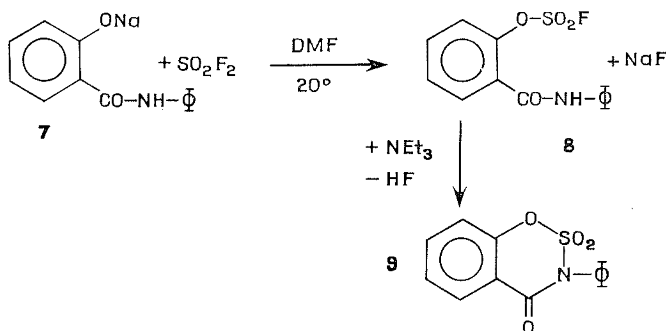

Enfin, le composé intermédiaire **4** n'a pas pu être atteint par action directe de l'isocyanate de fluorosulfonyle sur l'acide salicylique à cause de la réactivité prédominante du groupe phénolique [3].

Il nous a paru intéressant d'examiner la possibilité d'accès à de tels hétérocycles par action d'halogénures de sulfuryle sur les amides de l'acide hydroxy-2 naphtalène carboxylique-3, en milieu alcalin.

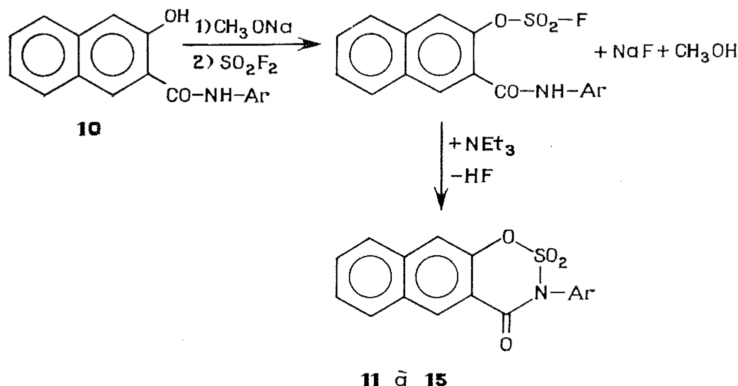
Nous avons observé tout d'abord que le salicylamide **6** en présence de pyridine, soumis à l'action du chlorure de sulfuryle à −60°, reste inaltéré et qu'en opérant vers 20°, il est chloré sur le noyau. Quant à l'action du fluorure de sulfuryle sur le dérivé sodé du même salicylamide, en milieu de DMF, à la température ambiante, elle n'aboutit pas non plus au composé **2**.




Nous avons ensuite noté que le sel de sodium du salicylanilide **7** réagit avec le fluorure de sulfuryle, en milieu de DMF, vers 20°, pour conduire dans une première phase, au fluorosulfate correspondant **8** qui, sous l'action de la triéthylamine, se cyclise en phényl-3 benzoxathiazine-1.2.3 one-4 dioxyde-2.2 **9**.




Nous avons enfin constaté que les dérivés sodés des anilides de l'acide hydroxy-2 naphtalène carboxylique-3 **10** (produits commerciaux connus sous le nom de Naphtols AS), dans les mêmes conditions opératoires, se comportent comme l'anilide simple de la série benzénique **7**, en donnant naissance aux aryl-3 naphtoxathiazine-1.2.3. one-4 dioxydes-2.2 **11** à **15** avec de bons rendements.



MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL — On introduit, sous atmosphère d'azote, $2.10^{-2}$ mole de méthylate de sodium pur dans 30 $cm^3$ de DMF puis on ajoute la quantité stœchiométrique de salicylanilide ou d'anilide de l'acide hydroxy-2 naphtalène carboxylique-3 en solution dans 20 $cm^3$ du même solvant. Dans cette suspension, on fait barboter, vers 20°, pendant 2 h, un courant de fluorure de sulfuryle; on ajoute ensuite, $6.10^{-2}$ mole de triéthylamine et laisse réagir pendant une nuit.

On verse la masse réactionnelle sur de la glace pilée, essore le précipité, le lave à l'eau et le sèche sous vide.

L'oxathiazinone dioxyde est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant : acétone), suivie de recristallisation dans l'éthanol.

Les composés qui ont fait l'objet de cette étude, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à ± 0,3 %.

TABLEAU

| Composé n° | F (°C) | Rdt % | Spectre infrarouge (KBr) ν ($cm^{-1}$) $\nu_{SO_2}$ | $\nu_{C=O}$ |
|---|---|---|---|---|
| **8** | 162 ($CCl_4$) | 65 | – | 1 650 |
| **9** | 135 | 65 | 1 390 / 1 210 | 1 710 |
| **11** Ar = phényle | 233 | 50 | 1 390 / 1 210 | 1 700 |
| **12** Ar = méthoxy-4 phényle | 204 | 80 | 1 395 / 1 200 | 1 715 |
| **13** Ar = méthoxy-2 phényle | 244 | 50 | 1 400 / 1 195 | 1 715 |
| **14** Ar = méthyl-2 phényle | 201 | 75 | 1 390 / 1 195 | 1 720 |
| **15** Ar = chloro-2 méthyl-6 phényle | 210 | 80 | 1 400 / 1 195 | 1 710 |

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) Partie précédente : *voir* référence (4).

(2) K. CLAUSS et H. JENSEN, *Angew. Chem. Ed. Int.*, 12, 1973, p. 869.
(3) H. VORBRÜGGEN, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1 631.
(4) M. HEDAYATULLAH, A. GUY et L. DENIVELLE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 57.

*Laboratoire de Chimie organique en vue des Applications, C. N. A. M., 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03.*

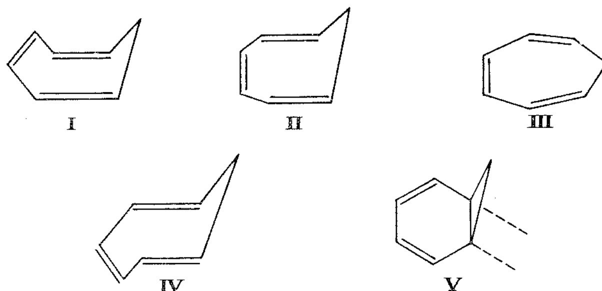
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude théorique de la conformation du tropilidène.* Note (*) de M^lle **Thérèse Marey** et M. **Jean Arriau**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude à l'aide de la technique CNDO/2 montre que la forme bateau du tropilidène est énergétiquement la plus favorisée.

De nombreuses études expérimentales ont été effectuées pour préciser la conformation du tropilidène [(1) à (10)]. L'ensemble de ces résultats semble indiquer que la conformation gauche de type bateau est favorisée.

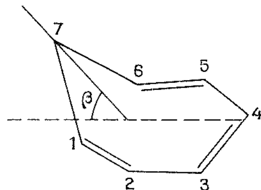
Des travaux théoriques antérieurs [(11), (12), (13)] effectués essentiellement dans le cadre de l'approximation $\pi$ n'ont pas permis d'apporter un support à cette conclusion.

Il nous a paru intéressant de tenter de préciser la conformation de cette molécule à l'aide de la technique CNDO/2. Cette méthode a, en effet, conduit à des résultats satisfaisants lors d'études analogues. Nous avons étudié cinq conformations parmi les plus probables.




Pour le tropilidène dans la conformation bateau (I), nous avons repris la géométrie proposée par Traettenberg (8). Les mêmes longueurs de liaisons ont été conservées pour les conformations II, III, IV.

Pour la conformation II [($CH_2$) hors du plan], l'angle $\beta$ est de 52°, valeur calculée en conservant pour l'angle des liaisons $C_1C_2$ et $C_1C_7$ la valeur donnée par Traettenberg pour le tropilidène bateau.




Pour le composé V, nous avons conservé les longueurs de liaisons proposées par Gordon et Popple (1), l'angle entre les deux cycles ayant même valeur que l'angle du tropilidène bateau.

L'étude thermodynamique des problèmes de conformation nécessite la connaissance des termes enthalpiques et entropiques ainsi que des énergies d'interaction moléculaires et des énergies de solvatation.

Dans la mesure où l'on suppose les composés pris à l'état vapeur, sans interaction et les termes entropiques négligeables devant Δ H, les méthodes de la chimie quantique permettent une estimation de l'énergie totale de la molécule pouvant conduire à une approche intéressante de la conformation. Les énergies calculées pour les cinq structures envisagées sont les suivantes :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Conformations. . . . . . . . . . . . . . | I | II | III | IV | V |
| Énergies (u.A). . . . . . . . . . . . . . | −55,680 | −55,640 | −55,660 | −55,470 | −55,136 |

La conformation bateau (I) paraît donc énergétiquement favorisée, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux cités. Les formes IV et V semblent très instables. Par contre, les formes II et III ne sont que très légèrement déstabilisées par rapport à la forme bateau (ΔE de l'ordre de 10 kcal/mole).

Un calcul de l'énergie de solvatation dans le formalisme de Jano ([15]) a été effectué pour chacun des conformères; ce calcul permet d'évaluer une première influence des termes de solvatation par la prise en considération des interactions de type dipôle-dipôle.

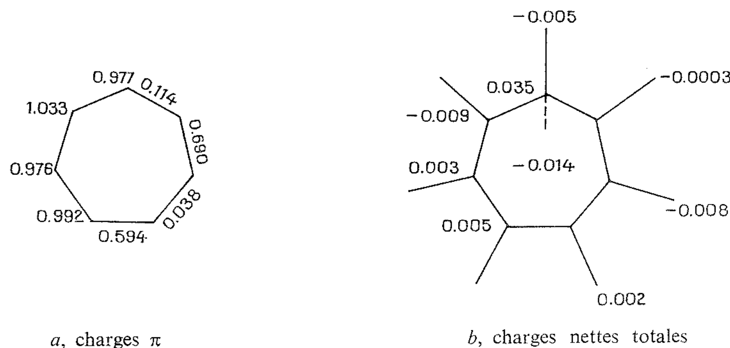
Les valeurs obtenues sont les suivantes :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Conformations. . . . . . . . . . . . . . | I | II | III | IV | V |
| Énergies de solvatation ($\times 10^4$ u.A). . . . . . . . . . . . . . | 1,69 | 5,86 | 12,95 | 5,90 | 20 |
| Moment dipolaire (D). . . . . . . | 0,049 | 0,223 | 0,540 | 0,296 | 1,069 |

Dans tous les cas, l'énergie de solvatation calculée est faible et ne peut donc modifier le classement énergétique précédent.

Le passage de la molécule isolée à la molécule dans un solvant de polarité croissante semble toutefois apporter un léger gain de stabilité à la forme III par rapport à la forme bateau.

Cette faible influence du solvant peut s'expliquer par la valeur peu élevée obtenue dans tous les cas pour le moment dipolaire des cinq structures étudiées.




*a*, charges π *b*, charges nettes totales

Diagrammes des charges

La répartition des charges obtenues permet de traduire convenablement un certain nombre de propriétés du noyau tropilidène, comme l'addition d'une molécule de brome qui conduit au dibromotropolidène 1,4, ou la substitution d'un hydrogène du groupement $CH_2$.

Cette étude de la conformation du tropilidène se situe dans le cadre plus général d'un examen de la structure et des spectres électroniques d'absorption des thiophénotropilidènes. Elle sera ultérieurement étendue au cas des thiophénotropones et des thiophénotropolones ([16]).

(*) Séance du 17 février 1975.

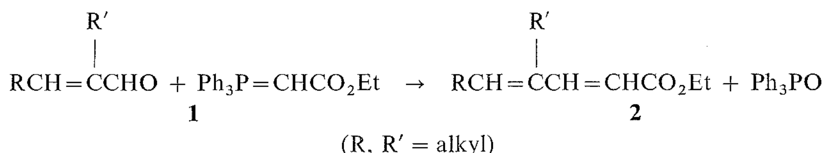
([1]) K. Conrow, *J. Amer, Chem. Soc.*, 88, 1961, p. 2958.
([2]) F. A. L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 458.
([3]) E. J. Corey, H. U. Burke et W. A. Remers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, p. 4941.
([4]) M. W. Evans et R. C. Lord, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1876.
([5]) W. E. Heyd et C. A. Cupas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1559.
([6]) W. E. Heyd et C. A. Cupas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6086.
([7]) R. E. Davis et A. Tulinsky, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 839.
([8]) M. Traettenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4265.
([9]) W. E. Doering et L. M. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4941.
([10]) F. R. Jensen et L. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1963, p. 956.
([11]) Z. Meic et M. Randic, *Croat, Chem. Acta.*, 1968, p. 44.
([12]) G. Berthier et B. Pullman, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 484.
([13]) J. I. Franklin et F. H. Field, *J. Amer. Chem. Soc*, 75, 1953, p. 2819.
([14]) J. A. Pople et M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4253.
([15]) I. Jano, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 103.
([16]) R. Perben, T. Marey et J. Arriau, *J. Heterocyclic Chem.* (à paraître).

*Laboratoire de Polarographie organique*
*associé au C. N. R. S.,*
*Faculté des Sciences,*
21000 *Dijon*
et
*Laboratoire de Chimie structurale*
*de la Faculté des Sciences,*
64000 *Pau.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'esters diéniques ramifiés à partir d'acroléines-2.3 disubstituées*. Note (*) de M. **Eugène Ucciani**, Mme **Michèle Cossu** et M. **Patrick Ranguis**, présentée par M. Georges Champetier.

Les esters diéniques qui résultent de la condensation du carbéthoxyméthylènephosphoranne sur les acroléines-2.3 disubstituées, sont constitués des stéréoisomères (E, E), (E, Z) et (Z, E). Par chauffage le système diénique se déplace de la position 2,4 à la position 3,5, avec conservation de la stéréochimie, mais l'isomérisation thermique n'est pas totale, et le rendement est limité par une réaction de cycloaddition.

Poursuivant nos recherches sur les acroléïnes-2.3 disubstituées **1** [(1), (2), (3)], nous rapportons, dans la présente Note, leur conversion en esters diéniques **2** par le procédé décrit par Isler et coll. (4), qui est une extension de la réaction de carbonyloléfination de Wittig (5) :

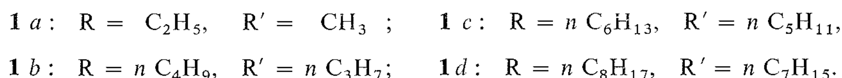


$$\mathrm{RCH{=}C(R')CHO} + \mathrm{Ph_3P{=}CHCO_2Et} \rightarrow \mathrm{RCH{=}C(R')CH{=}CHCO_2Et} + \mathrm{Ph_3PO}$$

**1** → **2**

(R, R' = alkyl)

Les produits de départ sont préparés par aldolisation catalysée par une résine anionique (1) :



**1** *a* : R = $C_2H_5$, R' = $CH_3$ ; **1** *c* : R = *n* $C_6H_{13}$, R' = *n* $C_5H_{11}$,

**1** *b* : R = *n* $C_4H_9$, R' = *n* $C_3H_7$; **1** *d* : R = *n* $C_8H_{17}$, R' = *n* $C_7H_{15}$.

Le carbéthoxyméthylènephosphoranne est préparé comme indiqué dans la littérature (4). Il est nécessaire de laver le précipité à neutralité, avant de le recristalliser dans l'acétate d'éthyle (F 116-117°C). Pour la suite, le mode opératoire décrit par Isler et coll. (4) a été conservé. Nous avons cependant observé que dans le benzène la réaction était très longue, et nous avons été amenés à utiliser le toluène.

Après traitement les produits de la réaction sont distillés sous pression réduite. Le taux de conversion des acroléines est dans tous les cas compris entre 93 et 97 %, et le rendement en esters diéniques distillés entre 70 et 80 %.

STRUCTURE DES ESTERS DIÉNIQUES. — Les données spectroscopiques des esters **2** *a* à **2** *d* confirment la présence du système diénique conjugué en α du groupement ester :

— Spectre ultraviolet (cyclohexane) : transition $\pi \rightarrow \pi^*$, $\lambda_{max}$ 265 nm, $\varepsilon = 27\,000$.

— Spectre infrarouge (film) : $\nu_{(C=O)}$ conjugué 1 715 $cm^{-1}$, $\nu_{(C=C)}$ 1 630 $cm^{-1}$, $\gamma_{(CH)}$ 990 $cm^{-1}$.

L'analyse par chromatographie gazeuse (sur polyméthylphénylsiloxane OV 17) révèle en fait la présence de trois constituants, I 90 à 95 %, II et III 5 à 10 %, dont les volumes de rétention croissent dans l'ordre : $V_R$ III < $V_R$ II < $V_R$ I.

Il s'agit d'isomères comme l'indiquent les données suivantes :

— la masse moléculaire mesurée par spectrométrie de masse ([6]) est la même pour I, II et III, soit 168 pour **2** *a*, 224 pour **2** *b*, 280 pour **2** *c*, 336 pour **2** *d*;

— après hydrogénation catalytique les trois pics du chromatogramme sont remplacés par un pic unique de volume de rétention plus faible ($10^{-2}$ at.g.$Rh/Al_2O_3$.mole$^{-1}$, hexane, 25°C, pression normale). L'attribution de configuration aux isomères I, II et III a été effectuée par RMN ([7]) après isolement de chacun d'eux par chromatographie préparative. L'opération n'a été réalisée que sur le produit **2** *a* (méthyl-4 heptadiène-2.4 oate de méthyle). Les résultats et leur interprétation sont reportés dans le schéma. La géométrie de la double liaison la plus proche du carboxyle est définie par la constante de couplage $J_{AB}$ et par l'absence ou la présence de la bande à 990 cm$^{-1}$ en infrarouge. En ce qui concerne l'autre double liaison l'attribution résulte des déplacements chimiques de $H_B$ et $H_C$.

Dans les polyènes conjugués il existe une relation entre le déplacement chimique de $H_B$ et la situation de ce proton par rapport au $CH_2$ allylique du substituant R [([8]), ([9]), ([10])]; $H_B$ est toujours anormalement déplacé vers les champs faibles à cause d'une interaction analogue à l'effet « péri », mis en évidence en série aromatique et hétérocyclique ([11]). Les déplacements chimiques ont été calculés par application de la règle d'additivité des facteurs *z* ([12]) :

$$\delta C{=}C{-}H = 5{,}28 \sum z$$

On sait que cette règle connait un certain nombre d'exceptions dues à des facteurs structuraux particuliers ([11]). Dans le cas présent il semble bien que les esters **2** puissent être ajoutés à la liste des exceptions.

L'attribution des configurations (E, E) à I et (E, Z) à II est cohérente avec la stéréochimie de la réaction. L'acroléine de départ renferme 95 % de stéréoisomère (E) et 5 % de stéréoisomère (Z) ([1]). Le processus de carbonyloléfination est au moins à 95 % *trans* ([5]), Il est donc logique que l'ester diénique (E, E) soit très largement majoritaire, que (E, Z) soit minoritaire, et que par voie de conséquence III soit le stéréoisomère (Z, E).

Isomérisation thermique. — Nous avons constaté qu'en chauffant des esters **2** sans précautions, il apparaissait sur le chromatogramme deux pics supplémentaires, IV et V, qui se situent de la façon suivante par rapport aux autres : $V_R$ III < $V_R$ IV < $V_R$ V < $V_R$ II < $V_R$ I.

L'identification de IV et V a été effectuée à partir de l'ester diénique **2** *a* chauffé pendant 8 h à 160° sous azote. Les spectres de masse de IV et V indiquent qu'il s'agit également d'isomères ($M^+$ *m/e* 168). Le système diénique est conjugué mais il est en β du groupement ester, comme l'indiquent les données spectroscopiques :

— Spectre ultraviolet (cyclohexane) : transition $\pi \rightarrow \pi^*$, $\lambda_{max}$ 235 nm, ε = 18 500.

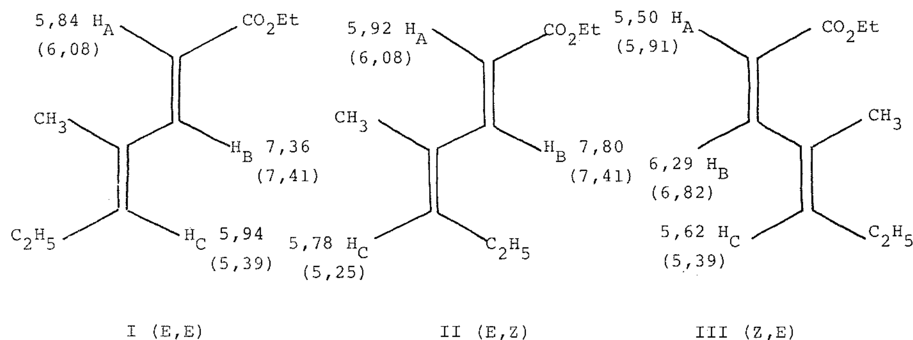
— Spectre infrarouge (film) : $\nu_{(C=O)}$ non conjugué 1 730 cm$^{-1}$, $\gamma_{(CH)}$ 960 cm$^{-1}$.

— Spectre RMN ($CCl_4$) : $-C{=}CH{-}\underline{CH_2}{-}COOEt$, doublet, δ 3.15.$10^{-6}$, J = 7 Hz.

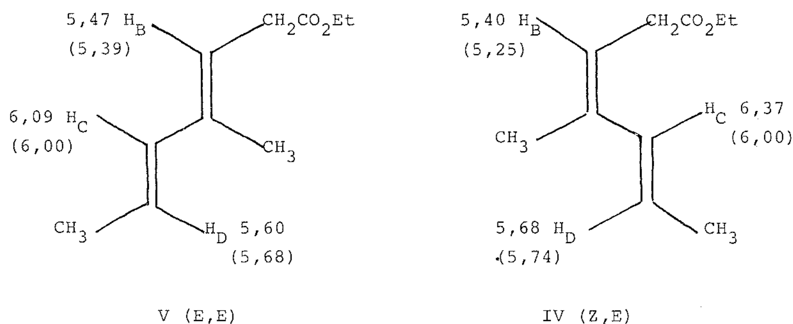
L'attribution de configuration a été faite par RMN (*schéma*). Les spectres apparemment complexes se résolvent bien par une analyse du premier ordre. La double liaison la plus éloignée du carboxyle est *trans* dans les deux cas ($J_{CD}$ = 16 Hz, bande infrarouge à 960 cm$^{-1}$). Pour $H_C$ et $H_D$ de IV nous trouvons des déplacements chimiques plus élevés que pour ceux de V, et plus élevés que les déplacements chimiques calculés : IV est donc

Schéma

Méthyl-4 *heptadiène*-2.4 *oate de méthyle*
(δ calculés entre parenthèses)




Méthyl-4 *heptadiène*-3.5 *oate de méthyle*
(δ calculés entre parenthèses)




le stéréoisomère (Z, E) et par voie de conséquence V est le (E, E). Il convient de noter que pour V notamment, les valeurs trouvées et les valeurs calculées concordent à moins de $0,1.10^{-6}$ près.

Le processus d'isomérisation observé est sous la dépendance de la température. On peut penser qu'il résulte d'un réarrangement sigmatropique d'ordre [1,5]. La formation de IV (Z, E) à partir de II (E, Z) par transposition supra-supra satisfait aux règles de sélection ([13]). L'isomérisation IV (Z, E) → V (E, E) se justifie par la plus grande stabilité de V. Mais l'étape décisive du processus est l'isomérisation préalable I (E, E) → II (E, Z), qu'il est difficile de justifier par voie thermique.

Nous avons essayé de provoquer la conversion totale du méthyl-4 heptadiène-2.4 oate de méthyle (I, II, III) en méthyl-4 heptadiène 3,5 oate de méthyle (IV, V). En chauffant l'ester diénique 2 *a* à 210° sous azote, on s'aperçoit qu'en fonction du temps, I diminue,

II augmente, IV apparaît d'abord, puis V. Cela confirme la filiation des isomères évoquée plus haut. Cependant la somme des cinq constituants diminue au cours du temps, par suite de la formation de produits lourds. Après 9 h de chauffage on arrive par exemple à la composition suivante :

| | I | II | III | IV | V | dimères |
|---|---|---|---|---|---|---|
| au départ.......... | 92 | 4 | 4 | – | – | – |
| après 9 h.......... | 36 | 15 | 1 | 14 | 4 | 30 |

Les produits lourds sont deux dimères cycliques à 16 carbones (masse moléculaire 336 par spectrométrie de masse).

*En conclusion*, la réaction de carbonyloléfination des acroléines-2.3 disubstituées par le carbéthoxyméthylènephosphoranne, est une voie d'accès convenable aux esters diéniques ramifiés. Cependant si le taux de conversion est excellent, le rendement en produit normalement attendu de la réaction dépend beaucoup des conditions opératoires.

(*) Séance du 24 février 1975.

(1) M. Cossu-Jouve, M. C. Savon et E. Ucciani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2429.
(2) Y. Bensimon et E. Ucciani, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 683.
(3) Y. Bensimon, A. Meou et E. Ucciani, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1515.
(4) O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser et P. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1242.
(5) L. D. Bergelson et M. M. Shemyakin, *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, S. Pataï Ed., Interscience Publishers, 1969, p. 314.
(6) Varian MAT 111.
(7) Varian XL 100.
(8) G. Ohloff, J. Seibe et E. Kovats, *Liebigs Ann.*, 675, 1964, p. 84.
(9) T. Norin, *Acta. Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1020.
(10) R. M. Carman, *Austr. J. Chem.*, 19, 1966, p. 1535.
(11) L. M. Jackman et S. Sternhell, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2e ed., Pergamon Press, 1969, p. 225.
(12) C. Pascual, J. Meier et W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 164.
(13) Nguyen Trong Anh, *Les règles de Woodward*, Hoffmann, Ediscience, Paris, 1970, p. 45.

*Université d'Aix-Marseille III,*
*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
*place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de composés orthodibenzoylés par captures de diènes instables*. Note (*) de Mme **Lucette Lepage** et M. **Yves Lepage**, présentée par M. Léon Velluz.

La capture des dérivés de l'orthoquinodiméthane à l'aide de divers philodiènes a permis la synthèse de dérivés orthodibenzoylés du naphtalène, de l'anthraquinone-1.4 et de naphtacène-quinones. Deux diazapentacènequinones sont décrites.

La capture de diènes instables de type orthoquinodiméthane connue déjà depuis quelques années [(1), (2)], a été cependant peu utilisée en synthèse [(3), (4), (5)], bien qu'elle permette d'envisager une voie facile d'accès à des composés difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

Nous nous sommes proposé de préparer de cette façon divers composés orthodibenzoylés permettant la formation d'hétérocycles variés (6) et la facile cyclisation en série aromatique (7).

A cette fin, nous avons traité quelques dérivés dibromés 2 par l'iodure de sodium en diméthylformamide (1) pendant 6 h à 70°C, en présence d'un philodiène.

Ainsi, avec le dibenzoyléthylène, le composé **2** *a* (8) conduit au produit d'addition **3** *a*, $C_{38}H_{28}O_4$ (13) cristaux incolores, $F_{inst}$ 223°C ($C_6H_6$); infrarouge (14) (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 650 et 1 675 $cm^{-1}$.

Le produit diphénylé **2** *b* (7), dans les mêmes conditions, donne le composé d'addition **3** *b*, $C_{50}H_{36}O_4$, cristaux incolores, $F_{inst}$ 248°C($C_6H_6$); infrarouge (KBr) $\nu_{C=O}$ à 1 650 et 1 675 $cm^{-1}$.

De même, le dérivé dibromé **2** *c*, $C_{34}H_{24}Br_2O_2$, $F_{inst}$ 203°C ($CCl_4$), obtenu par action du N-bromosuccinimide sur la dicétone **1** décrite précédemment (8), conduit au produit tétrabenzoylé **3** *c*, $C_{50}H_{36}O_4$, cristaux incolores, $F_{inst}$ 293-294°C ($C_6H_6$); infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 660 et 1 670 $cm^{-1}$.

Les composés dibromés **2** *a* et **2** *c* en présence d'un excès de benzoquinone nous ont permis d'obtenir directement les dibenzoylanthraquinones-1.4 **6** par suite d'une déshydrogénation du produit d'addition formé au cours de la réaction.

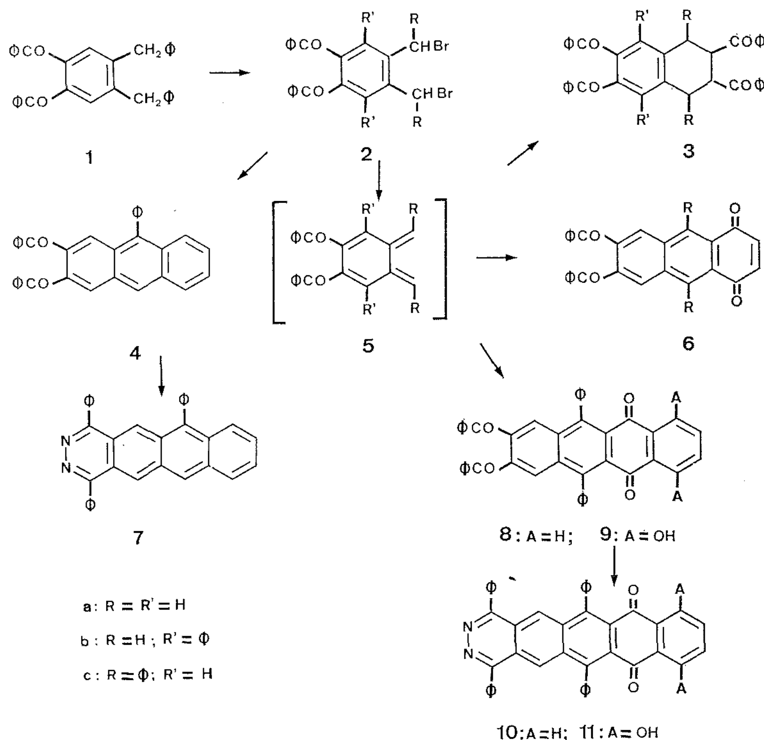
La quinone **6** *a*, $C_{28}H_{16}O_4$ se présente sous forme de cristaux jaunes, $F_{inst}$ 289°C (xylène), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 655 et 1 670 $cm^{-1}$ et ultra violet-visible (14) [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ (log ε) = 264 nm (4,74); 403 nm (3,80)].

La quinone **6** *c*, $C_{40}H_{24}O_4$, est un dérivé dicétonique de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 isolée par Ch. Dufraisse, L. Velluz et L. Velluz (9); ses cristaux jaunes fondent à 315° (AcOH); infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 665 $cm^{-1}$; ultraviolet-visible [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ (log ε) = 271 nm (4,74); 403 nm (3,89)]. Remarquons à cette occasion que les spectres de quinones **6** *a* et **6** *c* sont très voisins de ceux des anthraquinones-1.4 non benzoylées correspondantes (10) et que dans ce cas les benzoyles n'ont pratiquement pas d'influence sur les positions des bandes de grande longueur d'onde.

Le dérivé dibromé **2** *c* traité avec la naphtoquinone (12) conduit au produit d'addition correspondant qui se déshydrogène facilement par le N-bromosuccinimide pour donner la naphtacènequinone attendue **8**, $C_{44}H_{26}O_4$, cristaux jaunes, $F_{inst}$ 318°C (xylène), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 660 $cm^{-1}$ et 1 635 $cm^{-1}$; ultraviolet-visible

[($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 282 nm, log ε = 4,86; $\lambda_{inf}$ = 388 nm, log ε = 3,88; $\lambda_{max}$ = 402 nm, log ε = 3,95]. La comparaison de la position de la bande de grande longueur d'onde de la quinone **8** à celle de la quinone correspondante sans benzoyle [([10]), ([11])] montre un léger effet bathochrome (Δ λ = 5 nm) dû aux benzoyles.

Ce composé dibenzoylé **8**, traité avec l'hydrazine en méthanol, conduit à la diazapentacènequinone **10**, $C_{44}H_{26}O_2N_2$, cristaux jaune orangé, $F_{inst}$ 366° (xylène), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 685 $cm^{-1}$; ultraviolet-visible [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 270 nm (log ε = 4,79);




$\lambda_{max}$ = 314 nm (log ε = 4,51); $\lambda_{inf}$ = 325 nm, log ε = 4,50; $\lambda_{max}$ = 408 nm (log ε = 4,14)].

Avec la naphtazarone ([12]) le dérivé dibromé **2** *c* conduit directement à la naphtacènequinizarone **9**, $C_{44}H_{26}O_6$, cristaux oranges, $F_{inst}$ 334°C (xylène) infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 625, 1 650 et 1 660 $cm^{-1}$. Ultraviolet-visible ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 282 nm, log ε = 4,83; $\lambda_{inf}$ = 402 nm, log ε = 3,77; $\lambda_{max}$ = 472 nm, log ε = 4,15.

Ce composé **9** réagit avec l'hydrazine pour donner la diazapentacènequinizarone **11**, $C_{44}H_{26}O_4N_2$, cristaux oranges, $F_{inst}$ 380°C (xylène); infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 620 $cm^{-1}$; ultraviolet-visible [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ (log ε) = 275 nm (4,71); 319 nm (4,32); 332 nm (4,31); 474 nm (4,22)].

Notons que le dérivé dibromé **2** *c* se cyclise par chauffage sous vide à 200° pour donner le dibenzoylanthracène **4**, $C_{34}H_{22}O_2$, cristaux jaunes, $F_{inst}$ 207° (acide acétique), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 660 et 1 670 $cm^{-1}$, ultraviolet-visible [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ (log ε) = 303 nm (4,63), 394 nm (3,82)].

En présence d'hydrazine, ce composé dibenzoylé **4** conduit au diazanaphtacène **7**, $C_{34}H_{22}N_2$, cristaux oranges, $F_{inst}$ 278° ($C_6H_6$) dont la solution présente une fluorescence au jour et dont le spectre ultraviolet-visible [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ (log ε) = 294 nm; 376 nm; 398 nm; 442 nm (3,64); 465 nm (3,81); 494 nm (3,74)], est caractéristique des hydrocarbures naphtacéniques.

(*) Séance du 24 février 1975.

(1) M. P. Cava, A. A. Deana et K. Muth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6458.

(2) K. Alder et M. Fremery, *Tetrahedron*,, 14, 1961, p. 190.

(3) E. I. Kovshev, V. A. Puchnova et E. A. Luk'yanets, *J. Org. chem.*, *U. S. S. R.*, 7, 1971, p. 364.

(4) J. F. W. McOmie et D. H. Perry, *Synthesis*, 7, 1973, p. 416.

(5) Kametani Tetsuji et coll., *Chem. Pharm. Bull.*, 22 (9), 1974, p. 2159.

(6) L. Lepage et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, à (paratre).

(7) M. Peyrot et Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2856.

(8) L. Lepage et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 541.

(9) Ch. Dufraisse, L. Velluz et L. Velluz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, (5), 1947, p. 1037.

(10) Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1141.

(11) Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1394.

(12) La naphtazarone et la naphtoquinone nous ont été respectivement fournies par M. le Professeur Otto Baeyer et M. Gangneux, Directeur de la Société des produits chimiques Ugine Kulhman.

(13) Les analyses ont été réalisées par M. Leger (Laboratoires R. Bellon) et par le service central de Microanalyse du centre national de la Recherche scientifique.

(14) Les spectres infrarouge et ultraviolet-visible sont enregistrés sur appareil « Perkin Elmer » 337 et 137 U. V.

*Laboratoire de Chimie organique A,*
*U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,*
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Système Darc : concept d'hyperstructure formelle.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois, Daniel Laurent**, M$^{lle}$ **Annick Panaye** et M. **Yves Sobel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une hyperstructure (HS) résulte de la création de relations conceptuelles entre objets réels. Le graphe chromatique de HS exprime l'environnement $\mathscr{E}_{HS}$ de chaque objet. Le concept d'hyperstructure formelle $HS_F$ pour laquelle la relation est liée à la structure des objets est proposé; quelques propriétés sont indiquées. Les $HS_F$ chimiques les plus simples sont établies à l'aide des relations classiques d'homologie et d'isomérie.

Pour divers traitements des formules chimiques, corrélations, synthèse, documentation, nous avons déjà montré l'importance de localiser sans ambiguïté tous les sites dans une structure et de pouvoir exprimer pour chacun d'entre eux son environnement $\mathscr{E}$, d'expliciter notamment les distances intersites ([1]). Pour une population de composés chimiques

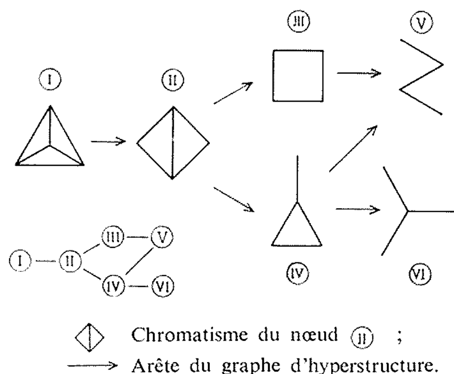



Fig. 1. — Graphe d'hyperstructure formelle HS ($\mathscr{P}_n$, $\mathscr{F}$).

La population $\mathscr{P}_n$ de tous les graphes topologiques (I à VI) à $n$ nœuds (ici $n = 4$) est *a priori* en désordre. Elle peut être organisée par la relation binaire formelle $\mathscr{F}$ suivante : chaque graphe est lié à ceux qui en dérivent par suppression d'une arête. Les nœuds et les arcs du graphe représentant HS ($\mathscr{P}_n$, $\mathscr{F}$) définie par son origine (I) et sa loi $\lambda$ ($\mathscr{F}$), sont énumérés progressivement et de ce fait dénombrés.

prise comme un ensemble disjoint de structures, nous pensons que les exigences sont les mêmes, mais leurs formulations sont plus difficiles. En effet, dans une population, il est nécessaire de repérer un individu sans ambiguïté et d'exprimer son environnement, c'est-à-dire compter et énumérer ses voisins et évaluer sa distance avec chacun d'eux. Pour cela, il faut organiser la population, donc établir des relations conceptuelles entre des objets réels.

Nos premiers travaux relatifs à l'organisation des populations chimiques ([2]) et à leur modélisation par des arbres ([3]) ou des réseaux ([4]) ont permis de dégager le concept d'hyper-

structure introduit par J.-É. Dubois [5] pour exprimer la structuration d'une population d'objets eux-mêmes structurés. Dans la présente Note, nous précisons ce concept qui généralise nos travaux antérieurs, en insistant sur une approche systématique des hyperstructures formelles.

1. Concept d'hyperstructure HS. — Une hyperstructure résulte de la structuration d'un ensemble d'objets eux-mêmes structurés, de la création de relations entre ces objets.

*Définition*. — Une hyperstructure HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{R}$) est le couple constitué 1° par une population $\mathscr{P}$ d'objets modélisables chacun par un graphe chromatique et 2° par une relation de structuration $\mathscr{R}$.

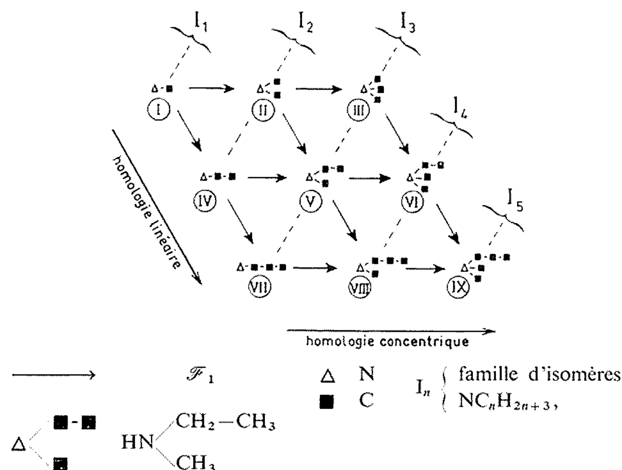



Fig. 2. — Hyperstructures formelles en Chimie.

Une population de neuf amines, de la méthylamine à la propyldiméthylamine, est structurée selon la relation $\mathscr{F}_1$ suivante : deux entités sont liées si elles diffèrent par un $CH_2$. Trois types de partitions sont mis en évidence : l'isomérie, les homologies linéaire et concentrique.

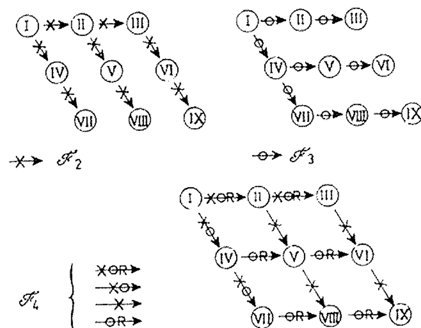
Si la structuration interne des entités chimiques est pratiquement imposée par leurs formules développées, aucune relation d'hyperstructuration ne s'impose pour des populations d'entités chimiques. Aucun lien physique n'existe entre les composés, un grand nombre de liens conceptuels sont *a priori* possibles : une même population structurée par plusieurs relations forme autant d'hyperstructures (*fig.* 3).

Dans ce travail, nous nous limitons à une relation binaire ou arc entre deux composés. L'hyperstructure peut alors elle-même être représentée par un graphe chromatique (*fig.* 1) : chaque nœud représente un objet dont la structure interne est symbolisée par le chromatisme du nœud; une arête joint deux nœuds lorsqu'ils représentent deux objets liés par la relation $\mathscr{R}$; des précisions supplémentaires sur le type de relation sont symbolisées par le chromatisme d'arête.

Cette identité de représentation par graphe chromatique, permet d'étendre immédiatement aux hyperstructures de nombreux concepts utilisés au niveau des structures. La notion de distance dans un graphe exprime ici l'écart existant entre deux objets de $\mathscr{P}$ selon la relation $\mathscr{R}$. Le voisinage d'un objet est représenté par l'environnement $\mathscr{E}_{HS}$ du nœud correspondant. En particulier, les objets de $\mathscr{P}$ peuvent être classés suivant le degré

de connectivité du nœud correspondant dans le graphe d'hyperstructure (voir *fig.* 3) : structure de branchement (degré > 3) ou de transmission (degré 2), feuille ou cime (degré 1). Le voisinage d'un même objet de $\mathscr{P}$ et sa distance avec un autre objet dépendent de la relation $\mathscr{R}$ choisie et varie donc d'une hyperstructure à l'autre.

2. CONCEPT D'HYPERSTRUCTURE FORMELLE $HS_F$. — En réalité, les critères nécessaires pour structurer une population relèvent des analogies, des différences et des possibilités d'interconversion des objets à ordonner. Ainsi, les relations $\mathscr{R}$ sont liées soit à des propriétés spécifiques, soit à la structure des objets. Nous considérons les hyperstructures ordonnées selon ce dernier critère comme des hyperstructures formelles. Leur définition, leurs propriétés sont envisagées ici au niveau général et à celui de leur impact en chimie.



Chromatisme d'arête :

—×→ suivant $\mathscr{F}_2$ —θ→ suivant $\mathscr{F}_3$ —R→ réaction chimique possible.

Fig. 3. — Hyperstructures différentes d'une même population.

La population $\mathscr{P}$ (voir *fig.* 2) est restructurée selon trois relations $\mathscr{F}_2$, $\mathscr{F}_3$ et $\mathscr{F}_4$. Les hyperstructures HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{F}_2$) et HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{F}_3$) correspondent à des arbres alors que HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{F}_4$) a une organisation de réseau. HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{F}_4$) correspond au recouvrement des deux autres et on value de plus le chromatisme complexe des arcs par leur réalité réactionnelle. Les environnements $\mathscr{E}_{HS}$ des nœuds sont très précis et variés.

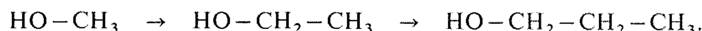
*Définition.* — L'hyperstructure HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{F}$) est une *hyperstructure formelle* si, pour tout couple d'objets de $\mathscr{P}$, il est possible de déduire uniquement à partir des deux graphes chromatiques s'ils sont liés ou non par $\mathscr{F}$. Alors $\mathscr{F}$ est une *relation formelle.*

En d'autres termes, HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{F}$) est une hyperstructure formelle si l'existence et le chromatisme des arêtes du graphe le représentant se déduit du chromatisme de ses nœuds (*fig.* 1).

*Opérations élémentaires.* — Les relations $\mathscr{F}$, qui rendent compte du passage entre deux graphes chromatiques $G_{\chi^1}$ et $G_{\chi^2}$ successifs, peuvent toutes être exprimées en fonction de deux opérations élémentaires, l'ablation et l'adjonction de site. *L'adjonction élémentaire* -ad- correspond à l'acquisition par $G_{\chi^1}$ d'un élément topochromatique, *l'ablation élémentaire* -ab- est l'opération inverse. Un élément topochromatique n'engage au maximum qu'un nœud et ses liaisons adjacentes, il peut prendre des valeurs limites, soit topologiques, soit chromatiques.

La relation formelle $\mathscr{F}$ s'exprime en termes de séquence $\lambda$ ($\mathscr{F}$) d'opérations élémentaires. Notons que dans certains cas, les paramètres de topologie ($\mathfrak{T}$) et de chromatisme ($\chi$) sont indépendants mais qu'en chimie ces deux paramètres sont liés. Cette dépendance exclut *a priori* certains types de relations formelles.

3. HYPERSTRUCTURE FORMELLE EN CHIMIE. — L'homologie et l'isomérie sont des relations formelles classiques en chimie. Les *familles d'homologues* linéaires sont structurées immédiatement, les liens à établir entre les composés étant évidents :



$$HO-CH_3 \rightarrow HO-CH_2-CH_3 \rightarrow HO-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Elles constituent des hyperstructures formelles simples. D'autres types d'homologie [par exemple l'homologie concentrique : de $CH_4$ à $C(CH_3)_4$] introduisent une grande diversité de partition dans les $HS_F$ (*fig.* 2).

*La relation d'isomérie* n'imposant pas d'ordre *a priori*, seules quelques familles d'isomères ont été organisées le plus souvent à l'aide de critères formels correspondant à des réactions chimiques et constituent donc des hyperstructures ([6]).

Depuis peu, quelques relations d'isomérie ont servi, soit à dénombrer, soit à énumérer ([7]) les individus d'une famille d'isomères. Pour des populations définies par des contraintes plus générales (par exemple population de composés compris dans une empreinte pour évaluer le domaine de fiabilité d'une corrélation) des relations formelles plus complexes doivent être utilisées.

Certaines relations formelles représentent de véritables réactions chimiques. A chaque type de réaction fondamentale en chimie, (addition, élimination, substitution, réarrangement), correspond une séquence d'opérations élémentaires. Cependant, la plupart des relations formelles qui définissent des arêtes de graphe d'hyperstructure ne représentent pas une réaction réelle : elles expriment alors simplement des analogies structurales qui, comme l'homologie, correspondent souvent à des analogies de comportement.

(*) Séance du 17 février 1975.

([1]) (*a*) J.-É. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764 ; (*b*) J.-É. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900, 905, 913.

([2]) J.-É. DUBOIS et D. LAURENT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 943.

([3]) J.-É. DUBOIS, J.-P. ANSELMINI, M. CHASTRETTE et F. HENNEQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2439.

([4]) J.-É. DUBOIS et A. PANAYE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1501, 3275.

([5]) (*a*) J.-É. DUBOIS, *Darc System in Chemistry* (dans *Computer Representation and Manipulation of chemical information*, éd. par W. T. Wipke, John Wiley and Sons, 1974, p. 239); (*b*) J.-É. DUBOIS, *Ordered Chromatic Graph and Limited Environment Concept* (sous presse dans *Chemical Applications of Graph Theory*, éd. par A. T. Balaban, Academic Press).

([6]) (*a*) A. T. BALABAN, D. FARCASIU et R. BANICA, *Rev. Roumaine Chim.*, 11, 1966, p. 1205; (*b*) H. W. WHITLOCK, Jr. et M. W. SIEFKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4929; (*c*) C. K. JOHNSON et C. J. COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 2514.

([7]) (*a*) A. T. BALABAN, *Rev. Roumaine Chim.*, 18, 1973, p. 635; (*b*) F. HARARY, dans *A Seminar on Graph Theory*, Holt, Rinehart and Winston, 1967, p. 34; (*c*) L. M. MASINTER, N. S. SRIDHARAN, J. LEDERBERG et D. H. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 7702.

*Laboratoire de Chimie organique physique*
*de l'Université de Paris VII*
*associé au C. N. R. S.*,
1, *rue Guy-de-la-Brosse*,
75005 *Paris*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calorimétrie des complexes en solution. Description des équilibres de protonation de l'éthylène diamine par titrage microcalorimétrique.* Note (*)
de M^lle **Marguerite Barres**, MM. **Jean-Paul Dubes** et **Henri Tachoire**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient les équilibres de protonation de l'éthylène diamine en solution aqueuse de nitrate de potassium 0,5 mol. Ils déterminent, simultanément, les constantes d'équilibre et les accroissements d'enthalpie liés aux deux équilibres qui interviennent. Les valeurs numériques retenues,

$$K_1 = (1,4 \pm 0,5)\ 10^9 \quad \text{et} \quad \Delta H_1 = -(12\,200 \pm 100)\ \text{cal.mole}^{-1}$$
$$K_2 = (3,3 \pm 0,5)\ 10^7 \quad \text{et} \quad \Delta H_2 = -(10\,700 \pm 100)\ \text{cal.mole}^{-1},$$

en accord satisfaisant avec les résultats fournis par des techniques plus classiques, illustrent les possibilités du titrage par calorimétrie à conduction et flux de réactif en tant que technique globale d'analyse.

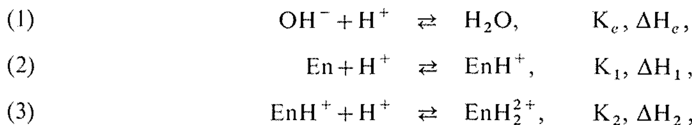
INTRODUCTION. — Les grandeurs thermodynamiques liées aux équilibres de protonation de l'éthylène diamine ont été récemment déterminées à l'aide de mesures potentiométriques (constantes d'équilibre) et calorimétriques (accroissements d'enthalpie) [(1), (2), (3)].

Pour contrôler les possibilités de la technique calorimétrique que nous avons développée [(4), (5)], il nous a paru intéressant d'étudier cet exemple en mettant en œuvre le même milieu réactionnel que les auteurs cités (tous les réactifs se trouvent dans une solution aqueuse de nitrate de potassium 0,5 mole par litre).

Nous mesurons l'évolution du débit thermique lié à l'injection, à vitesse constante, d'une solution d'acide nitrique (concentration $C_B = 0,281$ ou $0,113$ mole par litre) dans une solution d'éthylène diamine (concentration comprise entre 0,03 et 0,003 mole par litre). C'est cette solution qui est placée dans la cellule laboratoire de l'appareil calorimétrique utilisé (calorimètre à conduction Calvet).

Pour élargir le domaine des conditions expérimentales utilisées, nous avons aussi mesuré l'évolution du débit thermique lié à l'injection d'une solution d'acide nitrique dans une solution contenant à la fois de l'éthylène diamine et de la potasse.

Les constantes d'équilibre et les accroissements d'enthalpies liés aux trois équilibres



(1) $$OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O, \qquad K_e, \Delta H_e,$$

(2) $$En + H^+ \rightleftarrows EnH^+, \qquad K_1, \Delta H_1,$$

(3) $$EnH^+ + H^+ \rightleftarrows EnH_2^{2+}, \qquad K_2, \Delta H_2,$$

possédant des valeurs numériques relativement proches, les points équivalents sont peu apparents sur les thermogrammes. Cependant, on observe deux (ou trois) « pseudo-paliers » dont l'amplitude représente pratiquement l'enthalpie liée à l'équilibre prépondérant qu'ils dévrivent respectivement.

INTERPRÉTATION DES THERMOGRAMMES. — A l'instant *t*, un volume *v* de solution d'acide nitrique a été introduit dans la cellule laboratoire contenant initialement N moles d'éthylène diamine et, éventuellement, N' moles de potasse dans un volume V de solution.

Les relations traduisant la conservation des masses et l'électroneutralité des solutions s'écrivent :

(4)
$$\frac{N}{V} = [En]+[EnH^+]+[EnH_2^{2+}],$$

(5)
$$[H^+]+[EnH^+]+2[EnH_2^{2+}] = \frac{C_B . v}{v+V}+[OH^-]-\frac{N'}{V+v},$$

alors que les constantes apparentes d'équilibre s'écrivent :

(6)
$$K_e = [H^+][OH^-],$$

(7)
$$K_1 = \frac{[EnH^+]}{[H^+][En]},$$

(8)
$$K_2 = \frac{[EnH_2^{2+}]}{[H^+][EnH^+]}.$$

A partir de ces relations, il est facile d'exprimer la quantité de chaque espèce formée à l'instant $t$ du titrage calorimétrique, soit $n_1$ moles de $EnH^+$, $n_2$ moles de $EnH_2^{2+}$ et $n$ moles d'eau. En calculant ensuite les taux de formation $dn_1/dt$, $dn_2/dt$ et $dn/dt$, il est possible d'obtenir « l'expression analytique » des thermogrammes (4) et (5).

Le titrage étant réalisé très lentement (vitesse d'injection de l'ordre de 0,5 ml par heure), le débit thermique enregistré varie lui-même lentement. Dans ces conditions, si $\tau$ représente la constante de temps du dispositif calorimétrique, $\sigma$ sa sensibilité et $\gamma$ l'élongation mesurée sur les thermogrammes,

$$\gamma_{t+\tau} = \sigma\left[\Delta H_1 \frac{d}{dt}(n_1+n_2)+\Delta H_2 \frac{dn_2}{dt}+\Delta H_e \frac{dn}{dt}\right].$$

Par l'intermédiaire de cette expression analytique, le traitement des thermogrammes à l'aide d'un programme de régression non linéaire [([5]), ([7])] permet d'obtenir des valeurs numériques pour les grandeurs étudiées ([8]).

Les valeurs numériques fournies par le traitement des thermogrammes correspondant à la mise en œuvre de différentes concentrations d'éthylène diamine permettent de retenir les valeurs suivantes :

$$\Delta H_1 = -(12\,200 \pm 100) \text{ calories mole}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = -(10\,700 \pm 100) \text{ calories mole}^{-1}$$

$$K_1 = (1{,}4 \pm 0{,}5)\, 10^9$$

$$K_2 = (3{,}3 \pm 0{,}5)\, 10^7$$

CONCLUSION. — L'étude précédente confirme l'intérêt de la microcalorimétrie à conduction et flux de réactif pour la description complète d'équilibres en solution. On peut constater que la méthode développée est applicable même dans le cas où les accroissements d'enthalpie liés aux processus qui interviennent sont du même ordre de grandeur, les constantes d'équilibre étant relativement proches. Les valeurs numériques fournies par

le calcul permettent de décrire l'ensemble des thermogrammes correspondant à des titrages faisant intervenir des réactifs dont la concentration varie dans un large domaine.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) A. Vacca et D. Arenare, *J. Phys. chem.*, 71, 1967, p. 1495.

(2) R. Barbucci, P. Paoletti et A. Vacca, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, p. 2202.

(3) B. C. Tyson, W. H. McCurdy et C. E. Bricker, *Anal. chem.*, 33, 1961, p. 1640.

(4) M. Barres, J. P. Redoute, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 363.

(5) M. Barres, J. P. Dubes, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, soumis pour publication.

(6) L. Sacconi, P. Paoletti et M. Ciampolini, *Ric. Sc.*, 29, 1959, p. 2412.

(7) R. Romanetti, *Thèse*, Marseille, 1974.

(8) Dans le cours des calculs, la valeur numérique adoptée pour le produit ionique de l'eau est $10^{-13,7}$ (milieu $KNO_3$ 0,5 mole.$l^{-1}$) (6). La valeur numérique de l'accroissement d'enthalpie $\Delta H_e$ a été déterminée expérimentalement par titrage calorimétrique à l'aide du même dispositif (milieu $KNO_3$ 0,5mole.$l^{-1}$), $\Delta H_2 = -(13\,400 \pm 50)$ cal.mole$^{-1}$.

Les calculs sont effectués à l'aide d'un ordinateur « IBM » 1130 et d'un programme de régression mis au point par R. Romanetti (7).

*Université de Provence,*
*Laboratoire de Thermochimie,*
13331 *Marseille Cedex* 03.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre le pouvoir émanateur et l'aire spécifique de la magnésie divisée.* Note (*) de MM. **Christian Quet** et **Paul Bussière**, présentée par M. Georges Champetier.

Le pouvoir émanateur absolu à la température ambiante $E_0$ de diverses préparations de MgO d'aires spécifiques S comprises entre 16 et 250 $m^2.g^{-1}$ suit la loi : $E_0$ (%) = 0,133 S ($m^2.g^{-1}$), où le coefficient est deux fois plus faible que celui d'autres auteurs ([1]). Pour des aires spécifiques plus élevées $E_0$ croît moins vite par suite de la présence d'une microporosité. La comparaison avec les relations obtenues de la même façon pour NiO et $\gamma'$-$MnO_2$ montre l'influence des processus de ralentissement des atomes de recul dans le solide.

L'évolution du pouvoir émanateur d'échantillons d'hydroxyde de magnésium a déjà été étudiée qualitativement au cours d'isothermes effectuées sous azote à des températures comprises entre 320 et 1 080°C ([1]). Les échantillons de magnésie obtenus après un tel traitement ont un pouvoir émanateur mesuré à la température ambiante proportionnel à l'aire spécifique [([1]), ([2])].

Dans le présent travail divers échantillons de magnésie divisée ont été préparés après des traitements thermiques variés de l'hydroxyde de magnésium marqué par coprécipitation au thorium 228, précurseur radioactif de l'émanation (le radon 220), à raison de 5 μCi par gramme d'oxyde. L'hydroxyde, fraîchement préparé, a une aire spécifique de 53 $m^2.g^{-1}$. Le pouvoir émanateur à la température ambiante de chaque échantillon de magnésie est comparé à son aire spécifique. Les appareillages utilisés pour cette étude sont décrits par ailleurs [([3]), ([4])].

Si la répartition du parent radioactif de l'émanation est homogène et si la préparation est dans un état stationnaire, on peut calculer le pouvoir émanateur de recul pour une particule isolée de forme géométrique définie ([5]). Dans le cas d'un solide finement divisé on peut montrer par ailleurs que le pouvoir émanateur absolu mesuré à la température ambiante $E_0$ rend assez bien compte de ce pouvoir émanateur de recul, même si l'incorporation du radioélément n'est pas très homogène ([6]).

Des traitements en montée de température de 5°C.$mn^{-1}$ ont été effectués sous argon sec en repartant à chaque fois de l'hydroxyde et après une trempe des produits jusqu'à la température ambiante à partir d'une température comprise entre 420 et 1 160°C. Une relation de proportionnalité est obtenue entre le pouvoir émanateur relatif mesuré à la température ambiante, $a_0$, et l'aire spécifique, S, de tels échantillons, comprise entre 16 et 279 $m^2.g^{-1}$ (*fig.* 1).

Des traitements isothermes sous argon sec à des températures comprises entre 460 et 661°C ont été effectués sur des échantillons préparés sous vide à 400, 510 et 530°C et numérotés de 1 à 15 ([4]). Une relation de proportionnalité est encore observée entre le pouvoir émanateur et l'aire spécifique des échantillons comprise entre 118 (n° 15) et 249 $m^2.g^{-1}$ (n° 5). Pour des aires spécifiques supérieures à 249 et jusqu'à 384 $m^2.g^{-1}$ nous n'avons pas de relation simple entre $a_0$ et S (*fig.* 2).

Des mesures de pouvoir émanateur absolu à la température ambiante $E_0$ permettent de définir une même relation de proportionnalité à l'aire spécifique S, lorsqu'elle est suivie, pour les divers traitements thermiques :

$$E_0(\%) = 0{,}133\ S\ (m^2.g^{-1}).$$

Une telle relation est donc caractéristique de la nature de l'oxyde. La présence d'une texture microporeuse pour certains échantillons justifie l'écart observé à la relation de proportionnalité entre le pouvoir émanateur et l'aire spécifique (*fig.* 2). En effet d'autres causes, telles que valeur élevée du pouvoir émanateur, eau de constitution résiduelle, adsorption du radon, efficacité d'entraînement, ont été éliminées ([4]). Par ailleurs, le coefficient de proportionnalité ainsi déterminé est inférieur de deux fois environ à celui

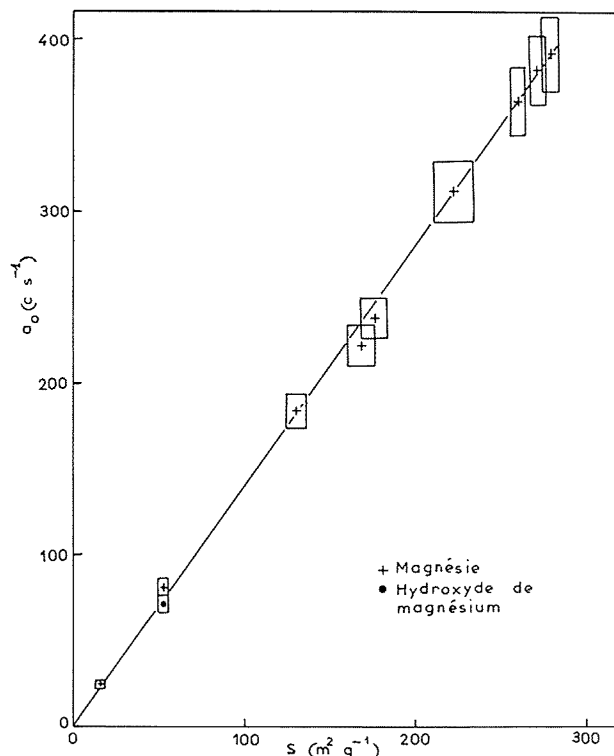



Fig. 1. — Relation entre le pouvoir émanateur relatif mesuré à la température ambiante et l'aire spécifique d'échantillons de magnésie obtenus lors de traitements en montée de température de 5°C.mn⁻¹.

de Zhabrova et Shibanova ([2]). Les conditions opératoires pendant la préparation de l'hydroxyde, l'activité spécifique et la façon d'incorporer le thorium, la mesure du pouvoir émanateur absolu et de l'aire spécifique sont autant de facteurs qui peuvent expliquer cette différence. Dans notre cas, la détermination de $E_0$ a été effectuée par la méthode de comparaison avec un étalon ([7]), méthode particulièrement bien adaptée à la magnésie qui, en dehors de toute précaution, évolue à l'air libre en se réhydratant et en se carbonatant. De même la mesure des aires spécifiques par adsorption d'azote à 78 K selon la méthode B. E. T. se justifie pour le cas d'échantillons poreux.

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus dans notre laboratoire sur trois oxydes divisés pour lesquels une relation de proportionnalité a été obtenue entre le pouvoir émanateur absolu expérimental $E_0$ et l'aire spécifique S. Le tableau suivant donne les valeurs expérimentales et calculées du pouvoir émanateur pour une aire spécifique

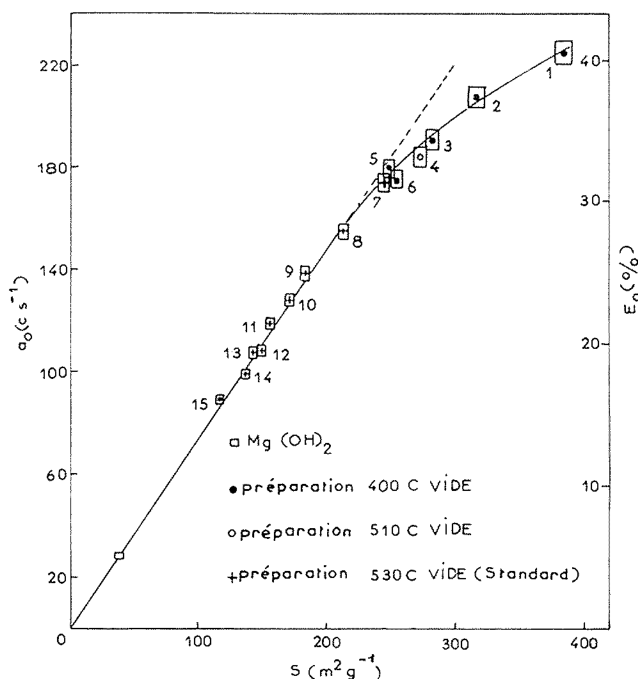



Fig. 2. — Relation entre le pouvoir émanateur mesuré à la température ambiante et l'aire spécifique d'échantillons de magnésie préparés sous vide et traités de manière isotherme sous argon sec.

donnée (20 $m^2.g^{-1}$) en prenant à chaque fois un modèle de particule le plus proche de la réalité pour NiO, $\gamma'$ $MnO_2$ [8] et MgO [4].

TABLEAU

| Solide | Parcours de recul R du radon 220 dans le solide calculé à l'aide de la formule donnée par Flügge et Zimens [9] (Å) | Modèle | $E_R$ (%) pour une particule isolée suivant la formule adéquate [5] | $E_0$ expérimental (%) |
|---|---|---|---|---|
| NiO............ | 240 | sphère de rayon $r_0 = 220$ Å | 73 | 7,4 |
| $MnO_2$........... | 300 | parallélépipède rectangle d'épaisseur $e = 300$ Å et de dimensions $a = b = 1\,500$ Å | 61 | 4 |
| MgO............ | 417 | cube d'arête $a = 840$ Å | 59,2 | 2,7 |

Les valeurs expérimentales sont plus faibles que celles calculées pour les particules isolées. Elles rendent compte du fait que le radon interagit avec les particules voisines de la particule émettrice dans le cas d'un solide réel ([9]). Il est assez remarquable toutefois que les valeurs expérimentales du pouvoir émanateur se classent dans le même ordre suivant la nature de l'oxyde que les valeurs calculées, bien que la comparaison avec les valeurs théoriques ne soit pas quantitative. Elles se classeraient encore mieux suivant l'ordre inverse des parcours de recul, ce qui indique clairement une liaison avec les divers processus de ralentissement des atomes de recul dans le solide.

L'existence d'une relation de proportionnalité entre le pouvoir émanateur relatif mesuré à la température ambiante et l'aire spécifique nous permet de déterminer directement cette dernière à partir d'une mesure de pouvoir émanateur. Des études cinétiques de la diminution de l'aire spécifique de la magnésie ont ainsi été effectuées, en continu, sous différentes atmosphères ([4]).

(*) Séance du 3 mars 1975.

([1]) G. M. Zhabrova, M. D. Sinitsina et S. Z. Roginskii, *Dokl. Akad. Naouk*, 124, 1959, p. 354.

([2]) G. M. Zhabrova et M. D. Shibanova, *Kin. Kat.*, 2, 1961, p. 668.

([3]) C. Quet et P. Bussière, article soumis au *J. Radioanal. Chem.*

([4]) C. Quet et coll., articles soumis au *J. Chim. Phys.*

([5]) C. Quet, J. Rousseau-Violet et P. Bussière, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 9, 1972, p. 9.

([6]) B. Blanc et P. Bussière, *J. Chim. Phys.*, 3, 1972, p. 494.

([7]) A. C. Wahl dans A. C. Wahl et N. A. Bonner, *Radioactivity Applied to Chemistry*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1951, p. 284.

([8]) J. F. Gourdier, P. Bussière et B. Imelik, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1 625.

([9]) S. Flügge et K. E. Zimens, *Z. Phys. Chem.*, B 42, 1939, p. 179.

*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution au dosage électrochimique rapide des ions cyanure.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Fred Landon**, **Jean-Pierre Laverge** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note on montre comment la voltamétrie cyclique peut permettre sur une électrode d'or, dans un milieu comportant de la potasse et de l'iodure de potassium, d'obtenir des pics de courant qui sont directement liés à la présence d'ions cyanure en solution. La réponse est obtenue dans un temps inférieur à la minute.

Dans le cadre de la lutte contre la pollution, la vitesse de détection et de mesure d'un flux de toxiques est prépondérante. Les ions cyanure sont classés parmi les espèces les plus dangereuses, aussi nous sommes nous attachés à mettre au point une méthode sélective et rapide de détermination des cyanures dans les milieux aqueux et dans un large domaine de concentration.

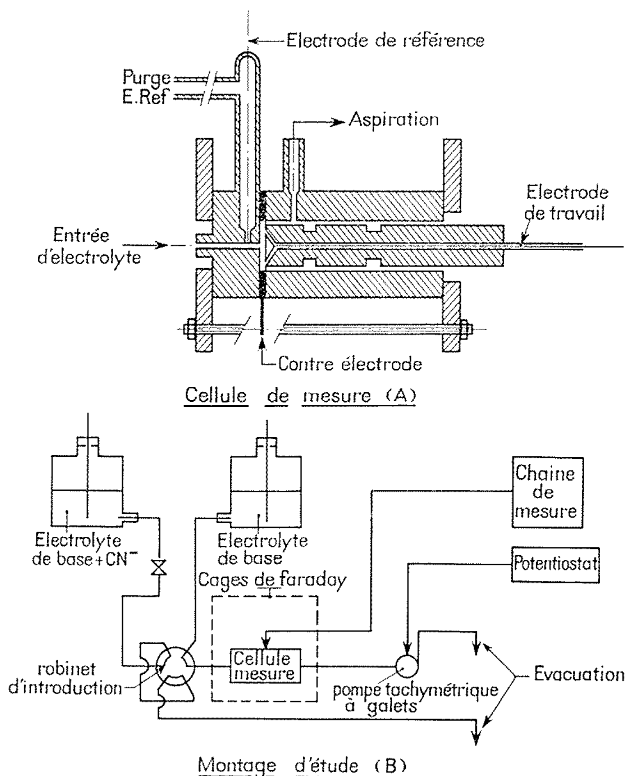



Fig. 1

Les mesures de laboratoires posent peu de problèmes et de nombreuses techniques sont déjà mise au point soit par spectrophotométrie ([1]), soit par potentiométrie et complexage ([2]) avec ou sans électrodes sélectives ([3]), soit par ampérométrie ([4]).

Elles présentent toutes les mêmes inconvénients; elles ne se prêtent pas à la mesure rapide sur les lieux éventuels de pollution.

Afin de pallier ces défauts nous nous sommes tournés vers une technique utilisant la voltamétrie cyclique à balayage de potentiel programmé sur électrode solide au contact d'un électrolyte constamment renouvelé.

Les principes de la voltamétrie cyclique sont maintenant bien connus ([5]) et nous avons été ainsi amenés à construire d'une part, un ensemble permettant l'étude quantitative des

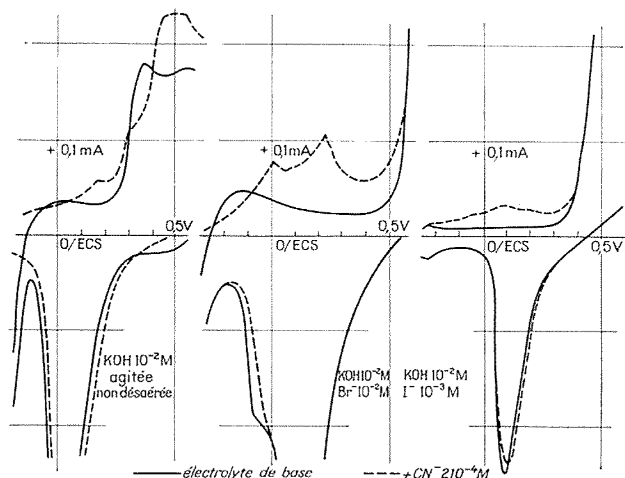



Fig. 2

systèmes électrochimiques en régime transitoire, et d'autre part, une cellule de mesure à circulation d'électrolyte.

Un ensemble potentiostatique permet soit la mesure de la valeur du courant à une valeur prédéterminée du potentiel d'électrode, où à un moment prédéterminé de la fonction E ($t$) imposée, et maintien en mémoire de cette valeur jusqu'au point prédéterminé d'échantillonnage du cycle suivant, soit l'intégration de la fonction I ($t$) entre des bornes, prédéterminées, définies par rapport au potentiel d'électrode, ou au temps, échantillonnage de cette valeur, et maintien en mémoire jusqu'au cycle suivant.

La cellule à trois électrodes, en altuglas a été conçue de manière, d'une part à contenir un volume minimal d'électrolyte, et à présenter une surface d'électrode de travail maximale, d'autre part, à permettre l'interchangeabilité de cette électrode qui est en or dans notre cas, l'électrode auxiliaire étant une plaque de titane platiné.

La cellule a été placée dans un circuit d'électrolyte mu par une pompe tachymétrique à galets, laquelle est alimentée par un potentiostat, l'électrolyte de base est soutirée d'une réserve suffisante et un robinet de Janak permet l'introduction en amont de la cellule, d'un volume connu (2 ml) de solution de base et de substance à détecter.

L'ensemble est représenté sur la figure 1 (A et B).

La solution doit être suffisamment alcaline pour que les cyanures soit chimiquement stables, en outre elle doit également être dissociée. Ceci sera réalisé si son pH est supérieur à 10. Nous avons donc adopté des solutions de potasse $10^{-2}$ ou $10^{-1}$ mole.$l^{-1}$ désaérée.

L'électrode d'or est préalablement décapée anodiquement dans une solution de cyanure de potassium à 70 g/l et de tartrate de potassium et de sodium à 16 g/l.

Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode Hg/HgO/KOH $10^{-2}$ mole.$l^{-1}$ puis rapporté à l'échelle de l'électrode de calomel saturée en chlorure de potassium (ECS).

Une étude préalable du comportement de l'électrode d'or dans l'électrolyte support et dans la solution contenant des ions cyanure permet de mettre en évidence lors d'un

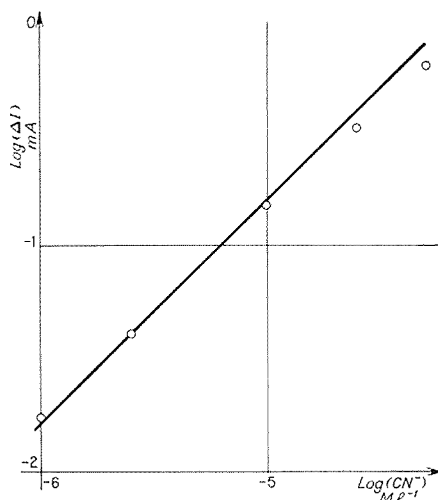
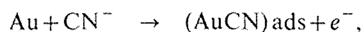



Fig. 3

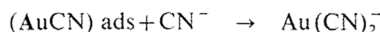
balayage de potentiel entre −1,7, +1,1 V par rapport à ECS a une vitesse de 200 mV/$s^{-1}$, un accident dans la courbe anodique avant le pic attribué à l'oxydation de l'or à +200 mV par rapport à ECS.

Selon Cathro et Koch [6] le pic vers +200 mV, correspondrait à l'oxydation d'un complexe hydroxy-cyanure d'or I, formé vers −600 mV/ECS, en complexe correspondant d'or III, théorie fortement contestée par Mac Arthur [7] pour qui ces différents pics correspondent à la seule réaction électrochimique.



$$\mathrm{Au} + \mathrm{CN}^- \rightarrow (\mathrm{AuCN})\,\mathrm{ads} + e^-,$$

suivie de :



$$(\mathrm{AuCN})\,\mathrm{ads} + \mathrm{CN}^- \rightarrow \mathrm{Au(CN)}_2^-$$

étape limitative, responsable de la passivation partielle de l'électrode en milieu cyanure,

Pour « dégager » le pic d'oxydation de l'or par formation de complexe cyané, du pic d'oxydation par formation de composé oxygéné, on a tenté d'utiliser les propriétés inhibitrices des ions bromure ou iodure, vis-à-vis de ce dernier phénomène.

Les planches de la figure 2 montrent que les pics correspondant à la présence de cyanure dans la zone de −200 à +300 m V/ECS, sont mieux séparés en présence de bromure et d'iodure.

Dans les conditions de tracé des courbes, il semble que le bromure soit le plus intéressant. En fait, en augmentant la vitesse de balayage, l'iodure s'avère conduire à des différences plus importantes.

A ce point de l'étude, s'il n'est pas possible de donner une interprétation certaine de la réaction anodique du cyanure à l'électrode d'or, d'un point de vue pratique, il semble intéressant d'exploiter la voltamétrie cyclique à échantillonnage de courant en solution alcaline d'iodure et d'étudier l'influence des différents paramètres électriques sur la validité de détection des ions cyanure.

A titre d'exemple de réalisation nous donnons sur la figure 3 une courbe de réponse, tracée en coordonnées logarithmiques, représentant l'accroissement du courant lors d'ajouts de cyanures dans les conditions suivantes :

électrode d'or : 64 $mm^2$;

électrolyte : KOH $10^{-1}$M, $K_2SO_4$ 100 gr/l, KI $10^{-2}$ M;

vitesse de balayage anodique : 14 $V.s^{-1}$;

vitesse de balayage cathodique : 0,1 $V.s^{-1}$;

borne anodique : +350 mV/ECS;

borne cathodique : −1 050 mV/ECS;

échantillonnage I pour E = 230 ± 20 mV/ECS, durée 1 mn.

On peut voir que la représentation du logarithme ΔI en fonction du logarithme de la concentration des ions cyanures permet de tracer une droite de pente unitaire et ce dans un domaine de concentration compris entre $10^{-6}$ et $10^{-5}$ mole.$l^{-1}$ de cyanures et qu'au-delà un étalonnage préalable sera nécessaire.

Il conviendra également de rechercher la limite inférieure et les conditions optimales.

(*) Séance du 3 février 1975.

(1) W. N. ALDRIDGE, *Analyst*, 69, 1944, p. 262.
(2) J. P. STRANGE, *Anal. Chem.*, 29, n° 12, 1957, p. 1878-1881.
(3) M. S FRANT, *Galvano*, 423, 1972, p. 475-483.
(4) J. A. MCCLOSKEY, *Anal. Chem.*, 36, n° 6, 1964 p. 1842-1843.
(5) WOPSCHALL, *Shain-Anal. Chem.*, 13, 1967, p. 1514.
(6) K. J. CATHRO DFA KOCH, *J. Electrochem. Soc.*, 111 n° 12, 1964, p. 1916-1920.
(7) D. M. MACARTHUR, *J. Electrochem. Soc.*, 119, n° 6, 1972, p. 672-677.

M. B., J.-P L. et J. R. :
*Laboratoire d'Électrochimie*
*du Conservatoire des Arts et Métiers,*
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris;*

F. L. :
*Laboratoire central de l'Armement*
16 *bis, avenue Prieur-de-la-Côte-d'Or,*
94110 *Arcueil.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du vieillissement isotherme à 475°C d'un alliage chrome-fer équiatomique de haute pureté.* Note (*) de MM. **Etienne Bouvy** et **Jean Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des alliages chrome-fer 50-50 sont préparés à partir de métaux de haute pureté par fusion en lévitation. Le vieillissement isotherme à 475°C d'échantillons trempés, montre que la fragilisation intervient même pour ces alliages. Les variations de dureté et de résistance à basse température montrent que l'évolution brutale du phénomène peut être associée à une transformation spinodale dans la solution solide chrome-fer. Un second phénomène se produit après 600 h de recuit.

Lorsqu'un alliage chrome-fer de composition équiatomique subit un vieillissement isotherme, il intervient une transformation dont la nature varie avec la température de recuit. Entre 520 et 815°C, la phase σ se développe dans la solution solide par un processus de germination et croissance, à des températures inférieures à 520°C, l'évolution de l'alliage

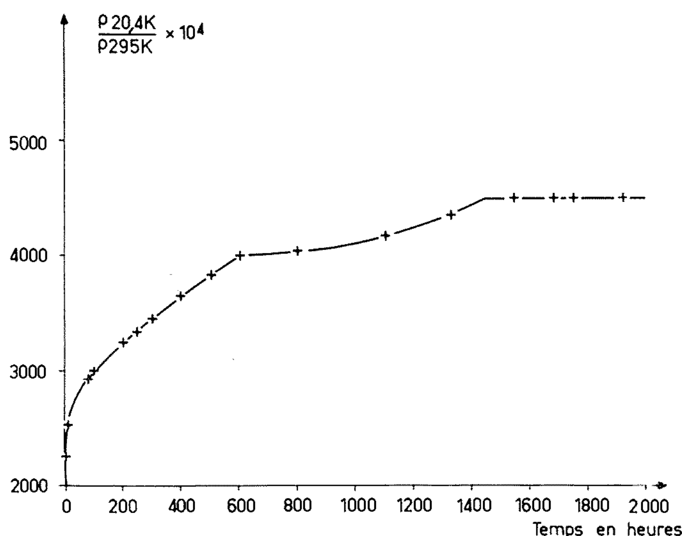



Fig. 1. — Variation du rapport de résistivité électrique d'un alliage équiatomique chrome-fer en fonction du temps de vieillissement à 475°C.

conduit à une fragilisation importante plus connue sous le nom de « fragilisation à 475°C » Ce dernier phénomène a fait l'objet de nombreux travaux. Les premières hypothèses ont attribué un rôle prépondérant aux impuretés telles que le phosphore, l'azote et l'oxygène ([1]). D'autres études ont associé la fragilisation à l'apparition d'un ordre dans la solution solide autour des compositions $Fe_3Cr$, FeCr et $FeCr_3$ [([2]), ([3])]. Williams et Paxton ([4]) suggèrent que la transformation est liée à l'existence d'une lacune de miscibilité à basse température. Le vieillissement de la solution solide conduirait alors à une démixion dans l'état solide par une transformation du type spinodale. Les résultats obtenus récemment par effet Mössbauer semblent confirmer cette proposition ([5]).

Comme ces différents travaux avaient été réalisés sur des alliages de pureté moyenne, nous nous sommes proposé d'étudier l'évolution de la fragilité, de la résistivité électrique à basse température et de la dureté d'un alliage chrome-fer 50-50 de haute pureté au cours du vieillissement à 475°C.

Le chrome est préparé par électrolyse et purifié par fusion de zone sous hydrogène. La somme des impuretés métalliques est inférieure à $4.10^{-6}$, les teneurs en carbone, en azote et en oxygène sont voisines de 15, 10 et $3.10^{-6}$ (6). La somme des impuretés métalliques du fer de zone fondue est inférieure à la partie par million et les teneurs en carbone et en oxygène sont de 7 et $13.10^{-6}$ (7). L'alliage est élaboré par fusion en lévitation sous

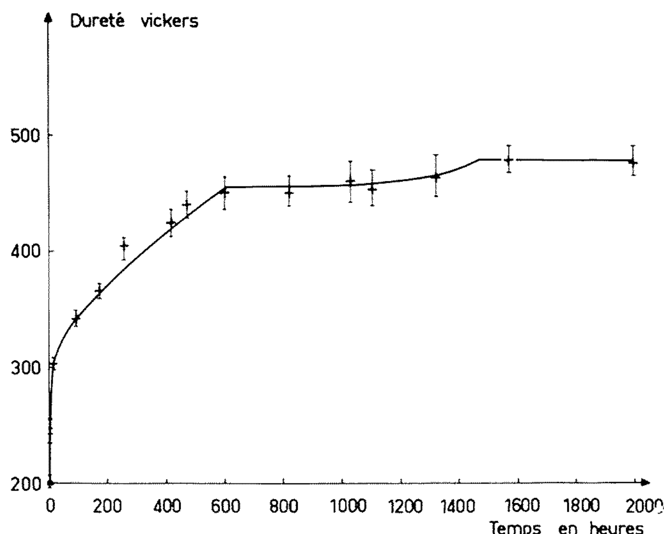



Fig. 2. — Variation de la dureté Vickers d'un alliage chrome-fer 50-50 de haute pureté maintenu à 475°C

atmosphère d'hélium pur, contrôlé par chromatographie ($N_2$ $6.10^{-2}$ vpm, $O_2$ $3.10^{-2}$ vpm). La masse d'alliage préparée peut atteindre 20 g par opération. Cette méthode permet de conserver la pureté des métaux de départ et de produire des alliages très homogènes. Les résultats d'analyses par activation et les mesures de résistivité à basse température montrent que les écarts sur le titre sont inférieurs ou égaux à 3 % [(8), (9)].

Après laminage, les échantillons sont découpés, recuits 2 h à 900°C puis trempés. Les essais de traction réalisés à la vitesse de $5.10^{-4}$ $s^{-1}$, montrent que l'alliage trempé est ductile à −80°C. Après un vieillissement de 600 h à 475°C, aucun allongement n'est observé sur les courbes de traction effectuées à 150°C. Les éprouvettes recuites 2 500 h ne peuvent plus être serrées dans les mordaches. La fragilisation apparaît donc même pour des alliages de haute pureté.

La figure 1 montre la variation du rapport de résistivité électrique $R_H$ : $\rho$ 20,4 K/$\rho$ 293 K en fonction du temps de recuit. L'erreur sur $R_H$ est de 1 %. Dès la mise en température, il y a une augmentation rapide du rapport $R_H$ et l'évolution de l'alliage est continue jusqu'à 600 h environ. Après ce temps de recuit la courbe présente un point anguleux, la pente étant alors plus faible que dans le premier stade. Deux phénomènes paraissent se superposer, chacun d'eux ayant un effet inverse sur la résistivité électrique. Au-delà de 1 400 h et jusqu'à 4 500 h, l'évolution de l'alliage est faible. Ces résultats montrent

que lors du vieillissement à 475°C il n'y a pas de temps d'incubation comme dans les transformations par germination et croissance. L'évolution brutale de la résistivité électrique confirme l'hypothèse d'une transformation spinodale ([10]) dans les alliages chrome-fer 50-50 vieillis à 475°C.

Les mesures de dureté Vickers indiquent également une évolution rapide de l'alliage suivie d'une stabilisation, ce qui est conforme aux résultats obtenus dans les travaux antérieurs ([4]). Toutefois, les erreurs de mesure étant importantes, la comparaison avec la courbe de résistivité électrique, suggère le tracé présenté sur la figure 2 où les différentes étapes du vieillissement sont tout à fait comparables à celles obtenues précédemment.

*En conclusion*, la fragilisation à 475°C des alliages chrome-fer 50-50 se produit même pour des alliages de haute pureté. Les variations de résistivité électrique à basse température et de dureté montrent que l'évolution isotherme de la solution solide se fait suivant deux mécanismes : le premier correspond à une transformation spinodale au cours de laquelle la fragilisation apparaît, le second phénomène se produit après 600 h de vieillissement.

(*) Séance du 17 février 1975.

([1]) R. M. Fisher, E. J. Dulis et K. R. Caroll, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 690.
([2]) H. Masumoto, H. A. Saito et M. Sugihara, *Sci. Rept. Res. Imp. Tohoku Univ.*, série A, 5, 1953, p. 203.
([3]) C. Pomey et P. Bastien, *Rev. Mét.*, 53, 1956, p. 147.
([4]) R. P. Williams et H. W. Paxton, *J. Iron Steel Inst.*, 185, 1957, p. 358.
([5]) O. Chandra et L. H. Schwartz, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 511.
([6]) J. Bigot, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 397.
([7]) *Monographie sur les métaux de haute pureté*, Masson Éd., 1972, p. 255.
([8]) J. van Audenhove, *A. I. M. Liège CBEE*, 30 mars 1971.
([9]) E. Bouvy, *Thèse*, Orsay, 1975.
([10]) A. Jungua, J. Minault, J. Delafond et J. Grilhe, *Scripta Met.*, 8, 1974, p. 317.

*Centre d'Études de Chimie métallurgique*
*du C. N. R. S.*,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine*.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Échangeur carboxylate. Courbes de neutralisation obtenues avec un ion compensateur monovalent.* Note (*) de MM. **Bernard Auclair**, **Bernard Chappey** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

La neutralisation d'un échangeur carboxylate a été effectuée avec un ion compensateur monovalent et pour différentes forces ioniques de la solution d'équilibrage. La confrontation de l'exploitation des résultats par deux méthodes d'analyse permet de déterminer une relation liant le produit des constantes caractéristiques de l'échangeur au taux de neutralisation.

La courbe de neutralisation d'un échangeur d'ions faiblement dissocié peut être décrite empiriquement par la relation suivante proposée par Kern ([1]) et dite relation modifiée d'Henderson-Hasselbach,

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK}_a + n \log \frac{x}{1-x}$$

dans laquelle $K_a$ constante apparente d'acidité représente en fait le pH au point de demi-neutralisation, $x$ le taux de neutralisation et $n$ une constante expérimentale généralement comprise entre 1 et 2. Pour la plupart des échangeurs d'ions usuels cette relation est bien vérifiée lorsque le taux de neutralisation est supérieur à 0,2.

Une autre équation s'appliquant uniquement au cas d'une réaction d'échange avec un ion compensateur monovalent a été proposée par Kuhn et coll. ([2]) ainsi que par Helfferich ([3]).

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK}_a \mathrm{K}_s + \log \frac{x^2}{1-x} + \log |\bar{\mathrm{X}}| - \log |\mathrm{M}^+|.$$

Le pH étant celui mesuré dans la solution d'équilibrage, $K_a$ la constante d'acidité apparente, $K_s$ le coefficient de sélectivité, $x$ le taux de neutralisation, $|\bar{X}|$ la concentration totale en groupes fonctionnels dans l'échangeur, et $|M^+|$ la concentration en ions compensateurs dans la solution d'équilibrage.

Cette relation a été généralisée par Sélégny et coll. ([4]) au cas d'une réaction d'échange avec un ion compensateur multivalent.

Il nous a semblé intéressant d'appliquer ces deux méthodes à la neutralisation d'un échangeur carboxylate et de comparer les résultats obtenus.

Les expériences ont été réalisées sur une membrane échangeuses d'ions constituée par du polyalcool vinylique greffé par de l'acide acrylique et caractérisée par une capacité d'échange de 2,18 milliéquivalents par gramme d'échangeur et un taux de gonflement de 30,2 %.

Une série de dix échantillons a été découpée dans cette membrane; chacun d'entre eux conditionné sous forme acide est immergé dans une solution de chlorure de potassium à laquelle est ajoutée la quantité de potasse nécessaire à la neutralisation d'une fraction connue des groupes fonctionnels contenus dans l'échangeur. On obtient de cette manière autant de points de la courbe de neutralisation que l'on entreprend d'expériences.

Cette méthode discontinue permet d'attendre un temps suffisamment long pour être certain que l'équilibre est réalisé au moment d'effectuer la mesure du pH; d'autre part les variations de gonflement qui accompagnent généralement la neutralisation des groupes

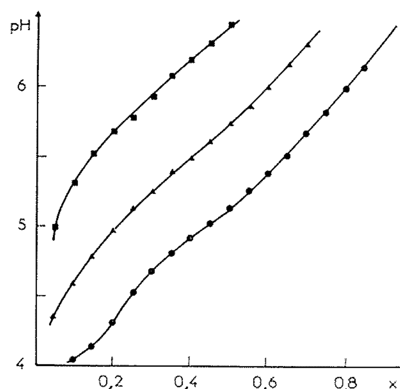



Fig. 1. — Courbes de neutralisation.

● KCl M, ▲ KCl M/10, ■ KCl M/100.

fonctionnels peuvent être suivies. Nous avons représenté sur la figure 1 les courbes de neutralisation obtenues pour trois forces ioniques différentes.

On observe pour la solution d'équilibrage la plus concentrée une inversion de la concavité de la courbe pour un taux de neutralisation inférieur à 0,2, ce phénomène est certainement dû à la pénétration de l'électrolyte par effet Donnan dans l'échangeur.

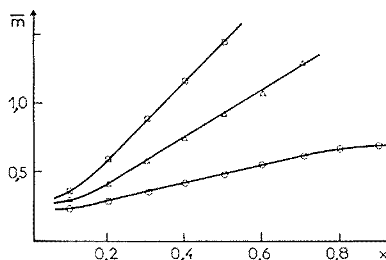



Fig. 2. — Variation du gonflement en fonction du taux de neutralisation.

○ KCl M, △ KCl M/10, □ KCl M/100.

Sur la figure 2, nous avons porté la masse de solvant $\overline{m}$ qui a pénétré dans l'échangeur par milliéquivalents grammes de ce dernier en fonction du taux de neutralisation $x$.

On remarque d'une part que le gonflement de l'échangeur d'ions est d'autant plus important que la force ionique de la solution d'équilibrage est faible et d'autre part qu'il varie linéairement en fonction du taux de neutralisation lorsque celui-ci est compris entre 0,2 et 0,8.

L'interprétation des courbes de neutralisation par la relation modifiée d'Henderson-Hasselbach (*fig.* 3) conduit pour les différentes concentrations étudiées à des droites dont la pente $n$ augmente lorsque la solution d'équilibrage diminue. Ce résultat est en accord avec ceux publiés pour d'autres échangeurs carboxyliques [5].

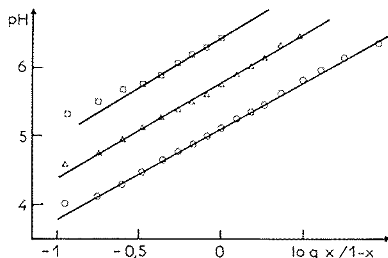



Fig. 3. — Courbes d'Henderson-Hasselbach.

○ KCl M, pente = 1,35; △ KCl M/10, pente = 1,40; □ KCl M/100, pente = 1,48.

L'exploitation de ces mêmes résultats par l'équation de Kuhn-Helfferich en négligeant les variations du gonflement et des constantes apparentes d'acidité et de sélectivité est représentée sur la figure 4.

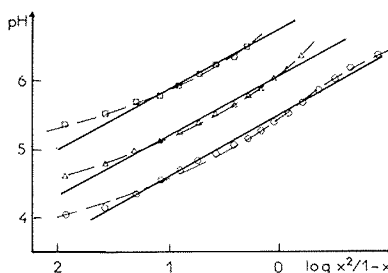



Fig. 4. — Courbes de Kuhn-Helfferich.

○ KCl M, △ KCl M/10, □ KCl M/100.

Pour les trois forces ioniques et pour un taux de neutralisation supérieur à 0,2, la représentation du pH en fonction de log $x^2/(1-x)$ conduit à des courbes dont la pente moyenne est voisine de 1. Ce résultat signifie comme l'avait déjà mis en évidence Sélégny et coll. [4] que les différents effets négligés se compensent lorsque le taux de neutralisation varie.

Le gonflement de l'échangeur variant linéairement en fonction du taux de neutralisation, le produit de ce dernier par la concentration totale en groupes fonctionnels est une constante. Compte tenu de cette remarque, l'identification des équations de Kuhn-Helfferich et d'Henderson-Hasselbach conduit à la relation suivante :

$$\mathrm{pK}_a \mathrm{K}_s = (n-1) \log \frac{x}{1-x} + \mathrm{C}$$

dans laquelle C est une constante.

L'application des deux méthodes d'analyse aux courbes de neutralisation obtenues avec l'échangeur d'ions étudié, fait apparaître que pour celui-ci la constante empirique *n* de la relation modifiée d'Henderson-Hasselbach est essentiellement fonction des constantes caractéristiques de l'échangeur.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) W. Kern, *Z. Physik Chem.*, 181, 1938, p. 249.
(2) W. Kuhn, G. Ebner, H. J. Kuhn et D. H. Walters, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 502.
(3) F. Helfferich, *Ion Exchange*, Mc Graw-Hill, 1962, p. 91.
(4) É. Sélégny, E. Korngold et Y. Merle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2252.
(5) H. P. Gregor, M. J. Hamilton, J. Becher et F. Bernstein, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 874.

*Laboratoire d'Énergétique*
*et d'Électrochimie des Matériaux,*
*Université Paris-Val-de-Marne,*
*avenue du Général-de-Gaulle,*
94000 *Créteil*

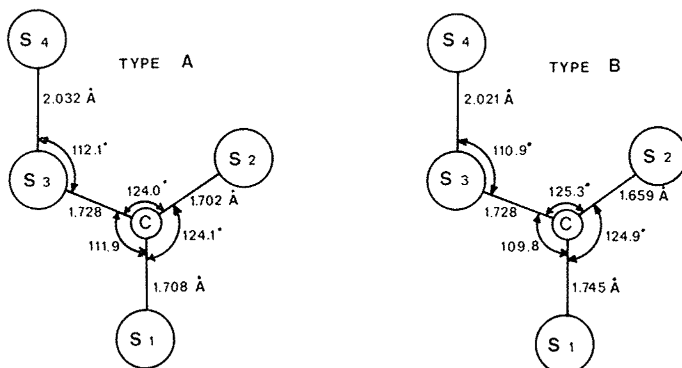
et

*Laboratoire de Génie chimique,*
*Institut Universitaire de Technologie,*
*Université de Dakar,*
B. P. n° 5085,
*Dakar, Sénégal.*

CHIMIE MINÉRALE, — *Structure de l'anion perthiocarbonate* $CS_4^{2-}$ *dans le solide* $K_2CS_4$, $CH_3OH$. Note (*) de MM. **Daniel Zins**, **Michel Robineau** et Mme **Marie-Claire Brianso-Perucaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'anion $CS_4^{2-}$ est plan, avec deux variantes, l'une avec une double liaison localisée, l'autre avec une délocalisation de cette liaison. L'environnement des atomes de soufre dans le réseau cristallin permet d'expliquer l'existence de ces deux formes.

La structure de l'anion trithiocarbonate $CS_3^{2-}$ est connue. Dans les sels de potassium [1], césium [2], tétraméthylammonium [3], les atomes de soufre sont aux sommets d'un triangle équilatéral dont l'atome de carbone occupe le centre.




Cette disposition plane se retrouve dans l'acide trithiocarbonique cristallisé [4], mais elle y est moins symétrique : les angles S – C – S varient de 118 à 121,3° et les distances C – S sont comprises entre 1,69 et 1,77 Å. On admet qu'une distance C – S de l'ordre de 1.75 à 1,77 Å correspond à une liaison simple [5], alors que celle voisine de 1,69 Å présente un caractère proche de la double liaison [6]. Dans l'acide, il y aurait une double liaison relativement localisée, alors que la symétrie remarquable de l'anion dans les sels ci-dessus dénote une délocalisation complète des électrons.

Les propriétés de l'anion perthiocarbonate $CS_4^{2-}$, en particulier la possibilité d'une dégradation nucléophile selon la réaction



$$CS_4^{2-} + SO_3^{2-} \rightarrow CS_3^{2-} + S_2O_3^{2-}$$

laissent penser que le quatrième atome de soufre possède un caractère « polysulfure ». Il doit être lié à l'un des trois atomes de soufre de $CS_3^{2-}$, mais son orientation par rapport au groupe triangulaire, et les répercussions éventuelles de sa présence sur la géométrie de ce groupe n'ont pas été précisées jusqu'à présent. La structure de l'anion $CS_4^{2-}$ restait à déterminer.

Le perthiocarbonate de potassium donne le sel monométhanolé $K_2CS_4$, $CH_3OH$. L'obtention de monocristaux a permis une étude approfondie de sa structure cristalline dont les résultats détaillés seront publiés ailleurs.

Dans cette structure, deux variantes d'anion $CS_4^{2-}$ sont mises en évidence : A et B (*fig.*). La somme des angles S – C – S autour de C y est égale à 360° et la direction de la liaison S (3)-S (4) est parallèle à celle de S (1)-C :

| Angle (en °).... | S (1) – C – S (2) | S (2) – C – S (3) | S (1) – C – S (3) | total | C – S (3) – S (4) |
|---|---|---|---|---|---|
| Type A......... | 124,1 | 124,0 | 111,9 | 360,0 | 112,1 |
| Type B......... | 124,9 | 125,3 | 109,8 | 360,0 | 110,9 |

Ces valeurs permettent d'établir que les deux types sont plans.

Le tableau I donne les valeurs des distances observées dans l'anion.

Pour les deux types, la distance S (3)-S (4) de 2,03 Å est comparable à celle trouvée aux deux extrémités de la chaîne $S_4^{2-}$ (7). Cette valeur, plus courte que celle admise pour une liaison simple, pourrait dénoter un certain caractère π. La distance C – S (3) est la même dans les deux types, elle se situe à la limite de la liaison simple.

TABLEAU I

*Distances* (Å) *dans l'anion* $CS_4^{2-}$

| Type A | | Type B | |
|---|---|---|---|
| C—S (1)........... | 1,708 | C—S (1)........... | 1,745 |
| C—S (2)........... | 1,702 | C—S (2)........... | 1,659 |
| C—S (3)........... | 1,728 | C—S (3)........... | 1,728 |
| S (3)-S (4).......... | 2,032 | S (3)-S (4).......... | 2,021 |

Les deux types diffèrent par les angles de liaison et par les distances des liaisons C – S (1) et C – S (2). Dans le type A, ces deux distances sont voisines; dans le type B, la distance C – S (1) est plus longue et C – S (2) plus courte.

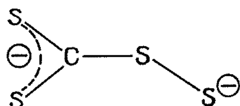
TABLEAU II

*Distances interatomiques inférieures* à 3,5 Å

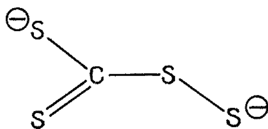
| Type A | | Type B | |
|---|---|---|---|
| S (1)-K | S (2)-K | S (1)-K | S (2)-K |
| 3,29 | 3,28 | 3,27 | 3,37 |
| 3,30 | 3,34 | 3,32 | 3,42 |
| 3,38 | 3,36 | 3,32 | 3,42 |
| 3,46 | 3,39 | — | 3,47 |

Ces différences peuvent s'expliquer par l'environnement des atomes de soufre dans le réseau cristallin (tableau II). Les atomes S (1) et S (2) du type A ont chacun pour plus proches voisins quatre atomes de potassium. Les deux polyèdres de coordination sont irréguliers mais comparables, avec des distances S – K comprises entre 3,29 et 3,46 Å. Comme les environnements des deux atomes de soufre sont semblables, il est normal que les liaisons S (1)-C et S (2)-C ne soient pas différenciées. La distance qui les caractérise,

1,70 Å, est intermédiaire entre celle d'une simple et celle d'une double liaison. Il y a donc lieu d'admettre une délocalisation selon



Dans le type B, l'atome S (2) est entouré de quatre atomes de potassium à une distance moyenne de 3,42 Å, alors que l'atome S (1) n'a que trois voisins à une distance moyenne de 3,30 Å. Les interactions sont nécessairement fort différentes. La distance S (1)-C correspond sensiblement à une liaison simple, alors que la distance S (2)-C est proche de celle admise pour une liaison double. Dans le type B, apparait donc une double liaison localisée de telle manière que les deux charges de l'anion soient situées en position *trans* :



La forme *cis*, dont l'existence peut être envisagée, n'a pas été mise en évidence dans le solide étudié.

Notons que dans le type A, l'environnement de S (4) est fait de quatre atomes de potassium, alors que dans le type B, l'environnement est mixte (trois atomes de potassium et un atome d'oxygène). Cette différence d'environnement est sans effet notable sur les distances S (3)-S (4).

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) E. Philippot et O. Lindqvist, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 877.
(2) E. Philippot et O. Lindqvist, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 491.
(3) M. Robineau, D. Zins et M. C. Perucaud, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 229.
(4) B. Krebs et G. Gattow, *Die Naturwissenschaften*, 1964, p. 554.
(5) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Deutsche Ubersetzung, Weinheim, 1962.
(6) B. Krebs et G. Gattow, *Z. anorg. allg. Chem.*, 340, 1965, p. 294.
(7) W. A. Pryor, *Mechanisms of Sulfur Reactions*, Mc Graw-Hill, New York, 1962, p. 16.

*Université Pierre-et-Marie-Curie (Paris VI),*
*Laboratoire de Chimie II,*
Tour 54, 5e étage,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de deux types d'eau et de deux localisations des ions $CO_3^{2-}$ dans la matière phosphatée d'un phosphate sédimentaire marocain.* Note (*) de M. **Alain Brassens**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le couplage d'une balance à densité de gaz à un analyseur thermogravimétrique permet la mise en évidence d'eau adsorbée et d'eau liée, et de deux catégories d'ions $CO_3^{2-}$ dans la matière phosphatée d'un minerai de phosphate de chaux marocain d'origine sédimentaire. Ce dernier résultat est confirmé par spectrométrie infrarouge.

Les phosphates naturels sont généralement étudiés au moyen de méthodes physiques non destructives telles que la diffractométrie de rayons X ou la spectrométrie infrarouge ([3]). Nous avons retenu une méthode par analyse thermique qui repose sur le couplage d'un analyseur thermogravimétrique doté d'un dérivateur et d'une balance à densité de gaz montée en analyseur continu à la sortie du four de la thermobalance. La balance à densité de gaz utilisée est celle de Nerheim déjà abondamment décrite. Toute variation de densité du gaz à analyser qui traverse ce détecteur donne lieu à une variation de débit gazeux mesurée en différentiel par un pont de Wheatstone. Ce dispositif expérimental qui permet d'étudier les dégagements gazeux engendrés successivement par l'élévation de température programmée de la prise d'essai a été appliqué à l'étude des différents types de $H_2O$ et $CO_2$ retenus par la matière phosphatée, de structure apatitique, des minerais de phosphate sédimentaire.

L'analyse thermogravimétrique entre 25 et 1 000°C de cette matière phosphatée montre trois pertes de masse se traduisant en thermogravimétrie dérivée (TGD) par autant de pics souvent composites ([1]).

A titre d'illustration, la courbe thermogravimétrique obtenue à partir d'éléments phosphatés d'un minerai marocain type titrant 35,65 % de $P_2O_5$ et 3,53 % de $CO_2$ ($CO_2/P_2O_5$ = 0,099) s'établit comme suit :

- première perte de masse entre la température ambiante et 200°C;
- seconde perte de masse entre 200 et 500°C;
- troisième perte de masse entre 500 et 1 000°C.

La balance à densité de gaz permet de déterminer la nature des composés dégagés au cours de ces trois pertes de masse soit $H_2O$ et $CO_2$. Le choix du gaz de référence se fait en fonction de la valeur de la densité de vapeur des composés soumis à l'analyse, c'est-à-dire de leur masse moléculaire.

Si le gaz de référence (gaz de balayage de la thermobalance) est de densité intermédiaire entre les deux composés dégagés, ceux-ci donnent lieu sur l'enregistrement de densité gazeuse à des pics de polarité opposée, ce qui permet de les différencier.

Si le gaz de référence est identique à l'un des composés dégagés par l'échantillon, les pertes de masse dues au dégagement de ce même gaz se traduisent en thermogravimétrie dérivée par des pics nettement individualisés tandis que la courbe de densité gazeuse (courbe BDG) décrit la ligne de base. Réciproquement, lorsqu'un pic TGD n'est pas doublé sur l'enregistrement par un pic BDG, cela signifie que le gaz dégagé est de masse moléculaire égale au gaz de balayage, ce qui permet son identification.

ÉLIMINATION DE L'EAU. — La balance à densité de gaz traduit la permière perte par un pic qui reproduit, à l'échelle près, le pic d'analyse thermogravimétrique en dérivation. Il s'agit de l'élimination d'eau adsorbée physiquement. Sous $CO_2$ et sous $N_2$, les pics de variation de densité gazeuse sont de même polarité mais proportionnellement plus développés sous balayage de $CO_2$, en raison des masses moléculaires respectives de ces deux gaz par rapport à $H_2O$.

— La seconde perte de masse correspond à la libération d'eau retenue plus énergiquement à la matière phosphatée et éliminée irréversiblement : eau liée. Les courbes TGD et BDG correspondantes présentent les mêmes caractéristiques que celles relatives à l'eau adsorbée.

— Au-delà de 500°C — troisième perte de masse — les courbes de variation de densité gazeuse ne montrent, sous $N_2$ et $CO_2$, aucun pic attribuable à un dégagement d'eau.

DÉCARBONATATION. — Sous balayge d'azote, les dégagements de $CO_2$ donnent lieu à des pics BDG de polarité opposée à ceux provenant des dégagements d'eau. Les pics qui apparaissent au cours de la troisième perte de masse reproduisent à l'échelle près les pics TGD.

La décarbonatation s'opère en deux stades :

— on observe une première réaction qui s'effectue facilement comme l'indique l'intensité des pics TGD et BDG;

— cette première réaction se poursuit par une seconde plus difficile qui se traduit sur les courbes TGD et BDG par un épaulement visible jusqu'à 1 000°C.

Sous balayage de $CO_2$, les réactions précédentes nettement séparées se traduisent par deux pics TGD bien individualisés, tandis que la courbe BDG reste à la ligne de base :

— la première réaction, entre 600 et 790°C représente un dégagement de $CO_2$ correspondant à une première localisation des ions $CO_3^{2-}$ dans la matière phosphatée : $CO_2\ \alpha$. La perte de masse, soit 1,6 % représente 44 % du $CO_2$ total. Ce $CO_2\ \alpha$ n'est pas réversible;

— la seconde réaction entre 940 et 1 050°C également liée à un dégagement de $CO_2$ correspond à une seconde localisation des ions $CO_3^{2-}$ dans la matière phosphatée : $CO_2\ \beta$. La perte de masse égale à 2,0 % représente 56 % du $CO_2$ total. Contrairement au précédent, ce $CO_2\ \beta$ est réversible.

La calcite, constitutive de la gangue de ce minerai, a été éliminée avant le traitement thermique comme l'indique la complète disparition du pic de dissociation de ce minéral qui sous une pression de $CO_2$ égale à une atmosphère débute à 900°C (seuil de détection inférieur à 0,1 % de $CaCO_3$).

L'hypothèse de la double localisation des ions $CO_3^{2-}$ dans la matière phosphatée de certains minerais d'origine sédimentaire déjà émise en 1968 ([2]) se trouve ainsi confirmée.

Des déterminations complémentaires effectuées au moyen d'un spectromètre infrarouge à haute résolution ([4]) confirment les résultats énoncés précédemment :

(*a*) Le spectre infrarouge de l'échantillon avant traitement thermique montre les bandes de vibration C—O caractéristiques de la carbonate-apatite : 865-1 425 et 1 455 $cm^{-1}$. Les bandes de vibration C—O de la calcite à peine perceptibles vérifient la quasi-totale élimination de ce minéral.

(*b*) Après élimination du $CO_2$ α par traitement thermique à 800°C et refroidissement sous atmosphère de $CO_2$, le spectre infrarouge montre une diminution très accusée de la bande de vibration C—O à 865 $cm^{-1}$ (cinq fois moins haute que celle de l'échantillon cru). Les bandes C—O à 1 425 et 1 455 $cm^{-1}$ sont également affectées mais de manière beaucoup moins sensible.

(*c*) Après traitement thermique à 1 050°C sous $CO_2$, les $CO_2$ α et β sont éliminés; cependant le $CO_2$ β est repris au cours du refroidissement.

— La bande de vibration C—O à 865 $cm^{-1}$ est pratiquement éliminée.

— Les bandes de vibration C—O à 1 425 et 1 455 $cm^{-1}$ sont identiques à celles de l'échantillon calciné à 800°C.

— Les bandes de vibration caractérisant les liaisons C—O de la calcite apparaissent sans ambiguïté à 715-877-1 430 et 1 785 $cm^{-1}$.

(*d*) Si le traitement thermique est effectué à 1 050°C sous atmosphère d'azote, la bande de vibration C—O à 865 $cm^{-1}$ est résiduelle comme après traitement sous $CO_2$. Les bandes à 1 425 et 1 455 $cm^{-1}$ bien que très abaissées subsistent encore en raison de l'incomplète élimination du $CO_2$ β et de sa reprise au contact de l'atmosphère ambiante.

L'étude de la matière phosphatée d'un minerai marocain par thermogravimétrie et analyse des gaz émis au moyen d'une balance à densité de gaz a permis la mise en évidence de deux types d'eau (eau adsorbée physiquement et eau liée), et de deux types de $CO_2$ ($CO_2$ α et $CO_2$ β). L'analyse thermique de la décarbonatation complétée par la spectrométrie infrarouge des éléments phosphatés étudiés, montre que l'élimination non réversible du $CO_2$ α observée sous $CO_2$ entre 600 et 790°C et représentant approximativement 44 % du $CO_2$ total dégagé, affecte essentiellement la bande de vibration C—O à 865 $cm^{-1}$ est secondairement les bandes C—O à 1 425 et 1 455 $cm^{-1}$ du spectre infrarouge. Par contre, l'élimination, réversible du $CO_2$ β, observée entre 940 et 1 050°C, soit approximativement 56 % du $CO_2$ total affecte principalement les bandes de vibration C—O situées à 1 425 et 1 455 $cm^{-1}$.

Le dégagement du $CO_2$ β appartenant à la molécule phosphatée, libère en faible quantité de l'oxyde de calcium qui se combine au $CO_2$ pendant le refroidissement de l'échantillon pour former de la calcite.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) A. Brassens, *Thèse*, Université de Nancy, 26 juillet 1974.

(2) G. Duchatelle-Robinaud, *Centre d'Études et de Recherches des Phosphates minéraux*, rapport inédit, 1968.

(3) J. R. Lehr, G. H. McClellan, J. P. Smith et A. W. Frazier, *Colloque international sur les Phosphates minéraux solides*, Toulouse, 1967, Masson, Paris, 1958, p. 29-44.

(4) Essais effectués au moyen d'un spectromètre « Beckman » IR 9 obligeamment mis à notre disposition par le Centre de Recherches « Rhône-Progil » d'Aubervilliers.

*Centre d'Études et de Recherches*
*des Phosphates minéraux,*
*CERPHOS,*
27, *rue du Pilier,*
93300 *Aubervilliers.*

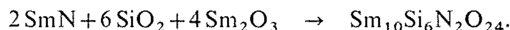
CHIMIE MINÉRALE. — $Sm_{10}Si_6N_2O_{24}$ : *premier exemple d'apatite azotée.* Note (*) de MM. **Jean Gaudé**, **Jean Guyader** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans l'étude du système Sm-Si-N-O on a détecté plusieurs phases et obtenu l'oxynitrure de silicium et de samarium $Sm_{10}Si_6N_2O_{24}$ dont la structure est celle d'une apatite. C'est le premier exemple d'un composé de cette famille contenant de l'azote. Il est préparé par action, en proportions convenables, de silice et d'oxyde de samarium sur du nitrure de samarium ou de silicium. Ce composé cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres $a$ = 9,156 Å et $c$ = 6,980 Å.

Dans le cadre de nos travaux sur les nitrures, nous nous sommes intéressés à la chimie des dérivés analogues des lanthanides. La difficulté de les obtenir stœchiométriques et exempts d'oxygène explique que peu de composés azotés binaires ou ternaires de ces éléments aient été préparés.

Nous avons étudié le système quaternaire samarium-silicium-azote et oxygène. Les premiers essais effectués avec des mixtes de compositions variables ont permis de détecter un nouvel oxynitrure.

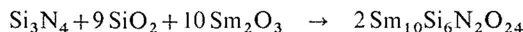
$Sm_{10}(SiO_4)_6N_2$, analogue du terme fondamental de la famille des apatites $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ [1], constitue le premier exemple d'apatite azotée. Il est préparé par la réaction suivante :



$$2\,SmN + 6\,SiO_2 + 4\,Sm_2O_3 \rightarrow Sm_{10}Si_6N_2O_{24}.$$

Le mélange des constituants, pulvérulent ou pastillé sous une pression de 10 t/cm$^2$, est chauffé à 1 250°C, pendant 24 h dans un tube de nickel scellé où règne une surpression d'azote.

Une autre préparation, plus commode *a priori* puisqu'elle évite l'utilisation du nitrure de samarium, est possible selon la réaction suivante :



$$Si_3N_4 + 9\,SiO_2 + 10\,Sm_2O_3 \rightarrow 2\,Sm_{10}Si_6N_2O_{24}$$

et dans les mêmes conditions que précédemment, mais il est un peu plus difficile d'obtenir une réaction complète dans ce cas.

Dans les conditions où nous travaillons, la présence de grains de silice à côté du mélange réactionnel a une influence favorable par les traces de vapeur émise, sur la formation et la croissance de cristaux.

Nous avons obtenu facilement des monocristaux aciculaires de plus de 1 mm de long.

$Sm_{10}Si_6N_2O_{24}$ est un produit violet. Préparé à partir de mélanges préalablement comprimés, il donne une céramique assez difficile à broyer. Résistant aux acides il est attaqué par la soude en fusion qui libère l'azote comme ammoniac.

Cet oxynitrure cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres $a$ = 9,516 Å et $c$ = 6,980 Å. Sa densité mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorométhane est $d$ = 6,13 ($d_{calc}$ = 6,32 pour $z$ = 1). Nous donnons ci-dessous son diagramme de poudre obtenu sur chambre Guinier de Wolff avec la radiation $K_{\alpha_1}$Cu ; les distances interréticulaires sont corrigées par rapport au nitrate de plomb.

Notre produit se différencie de celui de McCarthy [3] $Sm_8\square_2(SiO_4)_6\square_2$ dont la densité est égale à 5,37 et de celui de Kuz'min [2] dont les paramètres sont $a$ = 9,33 Å et $c$ = 6,85 Å. Ce dernier composé formulé $Sm_{9,33}\square_{0,67}(SiO_4)_6O_2$ est lacunaire. Les anions au degré d'oxydation −II ne pouraient en effet, compenser les charges positives si les dix sites étaient occupés par des atomes de samarium.

TABLEAU

*Diagramme de poudre de* $Sm_{10}(SiO_4)_6N_2$

| $d$ (Å)$_{obs}$ | I/I$_0$ | $h\ k\ l$ | $d$ (Å)$_{calc}$ | $d$ (Å)$_{obs}$ | I/I$_0$ | $h\ k\ l$ | $d$ (Å)$_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,760 | f | 1 1 0 | 4,760 | 2,061 | f | 4 0 0 | 2,060 |
| 4,129 | mF | 2 0 0 | 4,121 | 1,966 | F | 2 2 2 | 1,966 |
| 3,948 | mF | 1 1 1 | 3,932 | 1,912 | mF | 3 1 2 | 1,912 |
| 3,500 | f | 0 0 2 | 3,490 | 1,886 | f | 3 2 0 | 1,890 |
| 3,212 | F | 1 0 2 | 3,214 | 1,862 | F | 2 1 3 | 1,864 |
| 3,115 | F | 2 1 0 | 3,115 | 1,826 | mF | 3 2 1 | 1,825 |
| 2,846 | TF | 2 1 1 | 2,845 | 1,799 | F | 4 1 0 | 1,798 |
| 2,816 | F | 1 1 2 | 2,814 | 1,770 | F | 4 0 2 | 1,774 |
| 2,748 | F | 3 0 0 | 2,747 | 1,745 | f | 0 0 4 | 1,745 |
| 2,280 | tf | 3 1 0 | 2,286 | 1,554 | tf | 4 2 0 | 1,557 |
| 2,246 | tf | 2 2 1 | 2,252 | 1,543 | f | 4 0 3 | 1,542 |
| 2,159 | tf | 3 0 2 | 2,159 | 1,520 | f | 2 1 4 | 1,522 |
| 2,090 | m | 1 1 3 | 2,090 | 1,490 | mF | 5 0 2 | 1,490 |

TF, très forte; m, moyenne; tf, très faible.

L'oxynitrure de samarium et de silicium $Sm_{10}Si_6N_2O_{24}$ constitue donc le premier exemple d'une apatite contenant de l'azote. Cet élément contrairement à ses analogues du groupe V dont la présence dans ces composés est connue depuis longtemps, intervient au degré d'oxydation −III et s'insère dans le sous-réseau anionique réalisant ainsi un nouveau type de substitution. Il en résulte de nouvelles possibilités concernant les échanges cationiques et l'étude de la chimie des apatites.

D'autres composés $Ln_{10}Si_6N_2O_{24}$ avec Ln = La, Nd, Gd ont été préparés. Ils feront l'objet d'une prochaine publication en même temps que des dérivés $Ln_{10-x}M_xSi_6N_2O_{24}$ avec M = Cr ou Nd pour Ln = Sm ou La respectivement.

Nous avons enfin détecté d'autres phases dans le système Sm-Si-N-O, notamment un oxynitrure dont la structure n'est pas celle d'une apatite.

(*) Séance du 10 mars 1975.

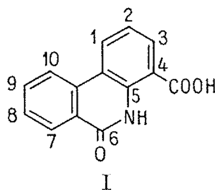
(1) McCONNELL, *Apatite*, Springer-Verlag, 1973.
(2) E. A. KUZ'MIN et N. V. BELOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 165, 1965, p. 88.
(3) G. J. McCARTHY, W. B. WHITE et R. ROY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 253.

*Laboratoire de Chimie minérale C,*
*U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière,*
*avenue du Général-Leclerc,*
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes Cedex.*

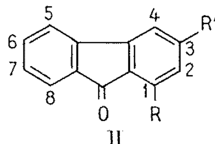
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de l'amino-4 5 H-phénanthridone-6 et la formation de l'uréide tétracyclique qui en dérive.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Brouard** et **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

En faisant réagir l'acide azothydrique sur l'acide 5 H-phénanthridone-6 carboxylique-4, il se forme un uréide tétracyclique à la place du dérivé amino-4 attendu. Toutefois cet uréide se dégrade en milieu alcalin pour donner finalement l'amino-4 5 H-phénanthridone-6. Celle-ci s'obtient également, en une ou deux étapes, en faisant réagir l'acide azothydrique sur le chlorure de l'acide 5 H-phénanthridone-6 carboxylique-4. En revanche, nos essais de transposition de Beckmann sur l'amino-1 oximino-9 fluorène n'ont pas abouti.

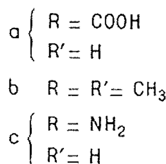
Dans une Note précédente ([1]) nous avons exposé comment toutes nos tentatives pour accéder à une phénanthridone I par une réaction de Beckmann effectuée sur l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 II *a* avaient été systématiquement vouées à l'échec, quel que soit le blocage de la fonction carboxylique dont l'action perturbatrice a été mise en évidence.




I




II



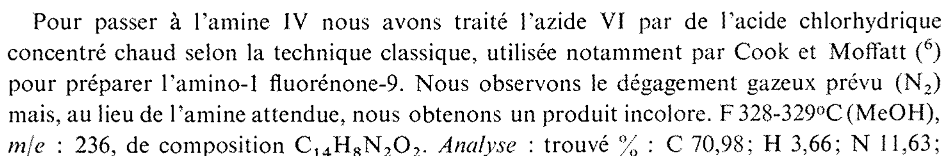

Si la réactivité du carboxyle en 1 ou des dérivés obtenus par combinaison avec cette fonction déterminent l'évolution des réactions provoquant normalement des réarrangements avec agrandissement de cycle, ainsi que nous l'avons montré, la présence d'un substituant en 1 n'entrave pas systématiquement l'évolution normale d'une réaction de Beckmann. C'est ainsi que Chardonnens et Würmli ont pu préparer, bien qu'avec un faible rendement, une phénanthridone diméthylée à partir de la diméthyl-1.3 fluorénone II *b* ([2]).

Nous avons donc envisagé de passer de l'amino-1 fluorénone-9 II *c* à l'une des phénanthridones correspondantes par une transposition de Beckmann car, d'une part, nous pensions ne pas avoir à craindre d'intervention oxime/substituant en 1 telles que celles qui nous avaient arrêtés avec II *a* ([1]), d'autre part nous allions pouvoir disposer de molécules de référence.

L'ensemble de notre projet est résumé dans le schéma suivant, dans lequel les flèches en trait plein indiquent les réactions connues, et celles en pointillé les expériences à réaliser.

Un agrandissement du cycle médian de l'amino-1 fluorénone-9 ne peut conduire qu'à deux isomères : l'amino-7 5 H-phénanthridone-6 III et l'amino-4 5 H-phénanthridone-6 IV. Nous avions déjà obtenu III, F 312°C (MeOH), par une synthèse univoque ([3]) et nous disposions d'acide 5 H-phénanthridone-6 carboxylique-7 V [([4]), ([5])] à partir duquel on devait pouvoir accéder à IV *via* l'azide VI et éventuellement l'isocyanate VII. Il s'imposait en outre d'essayer de passer du chlorure de l'acide II *a* à l'une des amino-phénanthridones par action de l'acide azothydrique en une ou deux étapes.

A. SYNTHÈSE UNIVOQUE DE L'AMINO-4 5 H-PHÉNANTHRIDONE-6 ET ISOLEMENT D'UN URÉIDE POLYCYCLIQUE. — L'azido-4 5 H-phénanthridone-6 VI s'obtient en faisant réagir de l'azide de sodium sur le chlorure de l'acide V en milieu hydroacétonique; c'est une substance incolore, qui se décompose en détonant vers 200°C et dont le spectre infrarouge comporte à 2 130 $cm^{-1}$ l'absorption caractéristique des azides.

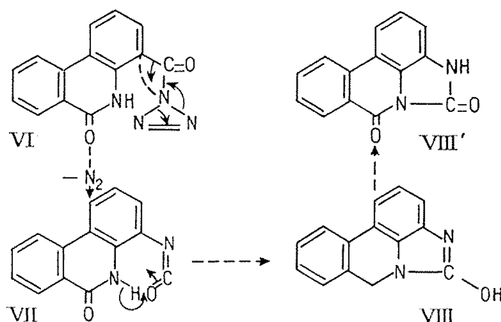


Pour passer à l'amine IV nous avons traité l'azide VI par de l'acide chlorhydrique concentré chaud selon la technique classique, utilisée notamment par Cook et Moffatt [6] pour préparer l'amino-1 fluorénone-9. Nous observons le dégagement gazeux prévu ($N_2$) mais, au lieu de l'amine attendue, nous obtenons un produit incolore. F 328-329°C (MeOH), *m/e* : 236, de composition $C_{14}H_8N_2O_2$. *Analyse* : trouvé % : C 70,98; H 3,66; N 11,63;

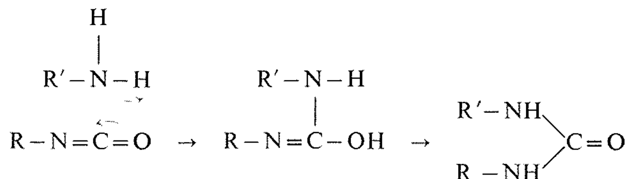
calculé % : C 71,18; H 3,41; N 11,86. La formule brute correspond à l'isocyanate VII, mais de tels dérivés ne sont pas stables dans l'acide chlorhydrique concentré chaud : il faut donc admettre que les trois atomes du groupement isocyanato sont disposés autrement, ce qui apparaît dans le spectre infrarouge avec, dans la région où absorbent les carbonyles, une seule bande à 1 750 $cm^{-1}$ attribuée à une urée cyclique à cinq éléments, alors que l'absorption du groupement isocyanato se situe vers 2 250 $cm^{-1}$.

Ce produit est remarquablement stable et nous n'avons pu le dégrader qu'en le traitant à reflux dans une solution sodique de glycol. Le précipité qui se forme par dilution aqueuse est redissous dans une solution chlorhydrique, cette dernière est lavée à l'éther, puis alcalinisée; elle abandonne alors une substance incolore, F 298-300°C (EtOH), *m/e* : 210, de composition $C_{13}H_{10}N_2O$. *Analyse* : trouvé % : C 74,13; H 4,91; N 13,03; calculé % : C 74,27; H 4,79; N 13,33. IR : $\nu_{max}^{KBr}$ ($cm^{-1}$) = 3 350 ($NH_2$); 3 150 et 2 950 (bandes secondaires de —CO—NH—); 1680 $cm^{-1}$ (bande principale de —CO—NH—). Il s'agit donc de l'amino-4 5 H-phénanthridone-6 IV, que nous avons également pu obtenir en traitant directement l'azide dans une solution sodique de glycol.

Des données précédentes il résulte que nous devons attribuer à la substance, F 238-239°C, la structure tétracyclique VIII', le quatrième cycle se formant par bouclage du groupement isocyanato sur l'azote du noyau médian selon un schéma, tel que celui que nous proposons ci-après :




Le stade isocyanate VII est inévitable et l'évolution finale peut s'expliquer en l'assimilant à la formation d'urée par action d'un isocyanate sur une amine.




Il eut été intéressant d'isoler l'isocyanate VII, mais l'azide VI, chauffé dans un solvant neutre, donne systématiquement l'uréide VIII', ce qui prouve que la formation de ce composé est essentiellement thermique.

B. Réaction de Beckmann. — La préparation de l'amino-1 fluorénone-9 par traitement chlorhydrique de l'azide correspondant selon Cook et Moffatt s'est avérée d'un médiocre rendement. Aussi avons-nous eu avantage à isoler l'isocyanate intermédiaire

pour l'hydrolyser; de même l'amino-1 oximino-9 fluorène n'a pu être obtenu qu'en présence de pyridine.

Quoiqu'il en soit, nous avons traité l'oxime précitée par de l'acide polyphosphorique chaud (170/180°C) dans les conditions pour lesquelles la fluorénone se transforme en phénanthridone ([1]), mais, en aucun cas, nous n'avons pu observer de transposition de Beckmann.

C. Réaction de Schmidt. — La réaction de Schmidt effectuée classiquement sur l'amino-1 fluorénone-9 conduit à l'amino-4 5 H-phénanthridone-6 IV avec un rendement qui dépasse 80 %.

En faisant réagir sur le chlorure de l'acide II *a*, dans les conditions de la réaction de Schmidt (milieu chloroformo-sulfurique), un léger excès d'azide de sodium calculé pour qu'il y ait deux moles d'azide pour une mole de chlorure, nous avons obtenu directement l'amino-4 5 H-phénanthridone IV, avec un rendement qui a varié de 40 à 80 %.

Ainsi, conformément à la règle générale, c'est encore le substituant « le plus encombrant » qui migre au cours de la transposition.

(*) Séance du 27 janvier 1975.

([1]) A. Resplandy et J.-P. Brouard, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 669.
([2]) L. Chardonnent et A. Würmli, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1952, p. 1338.
([3]) A. Michailidis, J.-P. Brouard et A. Resplandy, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 69.
([4]) A. Resplandy et P. Le Roux, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1181.
([5]) A. Resplandy et P. Le Roux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4975.
([6]) J. W. Cook et J. S. Moffatt, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1160.

*Laboratoire de Chimie,*
*Muséum national d'Histoire naturelle,*
63, *rue Buffon,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alkylation d'imino-lithiens; synthèse de cétones ramifiées.* Note (*) de MM. **Marc Larchevêque**, **Alain Debal** et M[lle] **Thérèse Cuvigny**, présentée par M. Henri Normant.

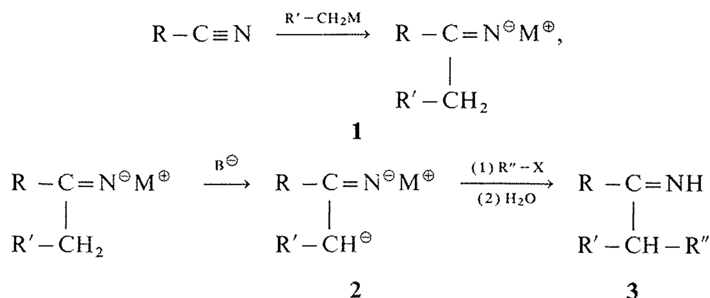
Les nitriles α-substitués constituent de bons intermédiaires de synthèse de cétones très ramifiées : ils conduisent par addition d'organo-lithiens à des imino-lithiens qui peuvent, sous l'action de bases très puissantes, être alkylés au carbone sur le groupe alkyle déjà introduit.

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse de cétones ramifiées, mais rares sont celles qui permettent l'introduction successive de plusieurs substituants sur les deux carbones en α et en α' du carbonyle ([1]). Bien qu'étant fréquemment utilisée, la condensation d'un organo-métallique sur une fonction trivalente n'est pas toujours satisfaisante car la préparation de dérivés ramifiés se révèle souvent délicate.

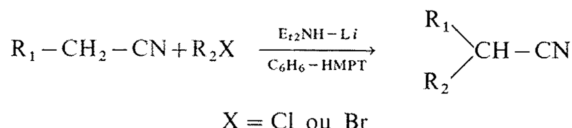
Récemment Meyers et coll., puis Dubois et coll. ont fait appel à des fonctions trivalentes particulières : les dihydro-oxazines ([2]) et les oxazolines ([3]). Celles-ci leur permettent d'obtenir de nombreuses cétones ramifiées et de résoudre ainsi le problème de l'alkylation en α du carbonyle; mais cette méthode n'apporte pas de solution au problème de l'alkylation en α' puisque c'est toujours un organo-métallique qui fournit le radical R' dans les cétones du type R – CO – R'.

Le développement rapide, ces dernières années, des méthodes d'alkylation directe de composés trivalents (en particulier dans le cas des nitriles et des amides) ([4]) a permis de donner un nouvel essor à la synthèse de cétones ramifiées.

Ainsi l'addition d'organo-métalliques sur les nitriles tertiaires conduit à des imidures 1. Ceux-ci donnent après hydrolyse des cétones ramifiées en α, mais ils peuvent également être métallés en α' et alkylés en milieu HMPT ([5]). L'alkylation se fait uniquement au carbone et on isole après hydrolyse les imines ramifiées en α et α' **3**.




L'alkylation du nitrile de départ est effectuée par addition inverse d'un « amidure activé » sur un mélange dérivé halogéné-nitrile à basse température ([6]).



On isole sélectivement, suivant les quantités de base et de dérivé halogéné utilisées, les dérivés *mono*, *bi* ou *trialkylés*.

Nous avons ainsi synthétisé divers nitriles ramifiés (tableau I) avec des rendements satisfaisants.

Seul le nitrile 6 est difficile à obtenir par suite de l'encombrement particulièrement important de la molécule.

TABLEAU I

*Synthèse de nitriles substitués*

| Nitrile | Dérivé halogéné | Nitrile substitué | Rdt% |
|---|---|---|---|
| $CH_3CN$ | $nC_3H_7Br$ (x3) | CN (1) | 95 |
| $C_2H_5CN$ | $(CH_3)_2CHBr$ (x2) | CN (2) | 65 |
| $(CH_3)_2CH-CN$ | $nC_4H_9$ | CN (3) | 78 |
| " | $(CH_3)_2CHBr$ | CN (4) | 69 |
| " | $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2Br$ | CN (5) | 81 |
| $(CH_3)_2CH-CH_2-CN$ | $(CH_3)_2CHBr$ (x2) | CN (6) | 22 |
| cyclohexyl–CN | $(CH_3)_2CHBr$ | CN (7) | 85 |

La condensation ultérieure d'un organo-métallique sur des nitriles de ce type exige l'emploi d'organo-lithiens car les organo-magnésiens s'additionnent mal sur les nitriles encombrés. Ainsi l'addition sur le nitrile 4 du bromure d'éthyl magnésium conduit à 9 % de cétone alors qu'avec l'éthyl lithium le rendement est de 88 %.

L'arrachement d'un hydrogène en α de l'imino-lithien obtenu est difficile et nécessite l'emploi des bases extrêmement puissantes. On peut, dans certains cas, utiliser les dialkylamidures de lithium activés dans le HMPT (essai n° 6), mais il est souvent plus simple de faire appel à l'organo-métallique lui-même.

On utilise alors un excès de ce composé (deux fois la quantité théorique) et, après addition sur la fonction cyano, on effectue un changement de solvant en remplaçant l'éther par le HMPT. On obtient ainsi un milieu extrêmement basique ([7]) qui est susceptible à chaud d'arracher un proton au substrat.

La condensation ultérieure d'un dérivé bromé conduit uniquement à la C-alkylation et on isole après hydrolyse acide des cétones ramifiées (tableau II).

TABLEAU II

*Alkylation des imino-lithiens*

| Essai | Nitrile | Lithien | Dérivé halogéné | Cétone | Rdt % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $(CH_3)_3$ C CN | $C_2H_5Li$ | $(CH_3)_2$ CH $CH_2$ Br | | 73 |
| 2 | 4 | " | $C_2H_5Br$ | | 67 |
| 3 | 4 | " | $(CH_3)_2$ CH–$CH_2$ Br | | 55 |
| 4 | 4 | $nC_4H_9$ Li | $nC_3H_7Br$ | | 54 |
| 5 | 4 | " | $(CH_3)_2$ CH–$CH_2$–$CH_2$ Br | | 50 |
| 6 | 7 | " | $(CH_3)_2$ CH–$CH_2$ Br | | 34 |
| 7 | 5 | $(CH_3)_2$ CH–$CH_2$ Li | $(CH_3)_2$ CH–$CH_2$–$CH_2$Br | | 5 |
| 8 | 2 | $C_2H_5Li$ | $C_2H_5Br$ | | 0 |

Cependant, les imines vraies intermédiaires **3** sont relativement stables et leur hydrolyse n'est pas toujours aisée. On constate, par exemple, que la condensation du butyl lithium sur le nitrile 4 donne 92 % d'imine vraie après hydrolyse neutre, mais que le traitement par l'acide chlorhydrique 2 N à chaud ne permet pas d'isoler plus de 27 % de cétone. Il est nécessaire pour obtenir l'hydrolyse complète d'utiliser un acide faible tel que l'acide oxalique qui évite la formation de sels d'imminium.

MODE OPÉRATOIRE. — Additionner à 0°,0, 11 mole d'organo-lithien dans l'éther sur 0,05 mole de nitrile, agiter 5 h. Introduire 0,05 mole de HMPT diluée dans 15 $cm^3$ de THF. Chasser l'éther, chauffer 3 h à 65°. Refroidir à 20°. Additionner 0,11 mole d'halogénure et porter 5 h à 65°. Hydrolyser avec une solution de $NH_4Cl$. Traiter le produit brut 5 h à reflux avec un mélange de 12 g d'acide oxalique dans 100 $cm^3$ d'eau.

La présence de groupes volumineux limite l'efficacité de la réaction. L'influence de ces radicaux se fait sentir non seulement lors de l'alkylation du carbanion **2**, mais également lors de l'hydrolyse de l'imine **3**. Ainsi, l'essai 7 ne donne que 5 % de cétone substituée en $\alpha'$ alors que la condensation de l'isobutyl lithium sur le nitrile 5 s'effectue avec 76 % de rendement.

Cependant, cette méthode est intéressante pour synthétiser des cétones très encombrées puisqu'elle permet l'introduction régiosélective de substituants en $\alpha$, puis en $\alpha'$, grâce au groupe cyano utilisé comme moyen de blocage activant, puis comme groupe réactionnel.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) H. O. HOUSE, *Modern Synthetic Reactions*, W. A. Benjamin, inc., Menlo Park, California, 1972.

(2) (*a*) A. I. MEYERS, E. M. SMITH et A. F. JURJEVITCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2314; (*b*) A. I. MEYERS, E. M. SMITH et S. AO, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 2129.

(3) J. E. DUBOIS et C. LION, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 3417; *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1383.

(4) TH. CUVIGNY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1384; *Organo métal. Chem. Syn.*, 1, 1971, p. 237; TH. CUVIGNY, P. HULLOT, M. LARCHÊVEQUE et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1105; D. S. WATT, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 707.

(5) TH. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4990.

(6) M. LARCHEVÊQUE, A. DEBAL et TH. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1710.

(7) H. NORMANT, *Angew. Chem.*, internat. ed., 1967, p. 1013.

*Laboratoire de Synthèse organique,*
*Laboratoire associé au C. N. R. S.,*
*Université Pierre-et-Marie-Curie*
4, *place Jussieu*, Tour 44-45,
75230 *Paris Cedex* 05.

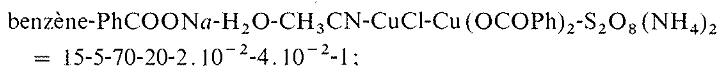
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions, catalysées par des sels de cuivre, du benzoate de sodium en présence de persulfate d'ammonium sur des dérivés aromatiques : obtention de la benzo-3.4 coumarine.* Note (*) de M. **Daniel Mansuy**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation, catalysée par des sels de cuivre, de l'anion benzoate par le persulfate d'ammonium, en présence de benzène, ne conduit pas au benzoate de phényle attendu mais à un seul produit neutre, la benzo- 3,4 coumarine. Le mécanisme de la réaction est indiqué et une rationalisation des résultats des réactions du système oxydant : benzoate + persulfate vis-à-vis de divers substrats est proposée.

Dans une précédente communication (1), nous avons montré que l'on pouvait réaliser des additions oxydantes sur les oléfines en utilisant le système : benzoate de sodium + persulfate d'ammonium (en présence d'une quantité catalytique de sels de cuivre), en milieu hétérogène (eau-oléfine); ce mélange oxydant, générateur de radicaux benzoyloxy, a une réactivité analogue, vis-à-vis des oléfines à celle du peroxyde de benzoyle en présence de sels de cuivre (1). Il semblait intéressant de tester sa réactivité vis-à-vis des noyaux aromatiques, ce qui aurait pu déboucher sur une méthode d'hydroxylation des composés aromatiques.

D'après Russell et coll. (2), la réaction du persulfate d'ammonium sur le benzoate de sodium, à 95°C, ne conduit qu'à des polymères et à des traces (Rdt < 0,5 %) de diphényle et d'acide paraphénylbenzoique. Cette même réaction, réalisée à 60°C, en présence d'une quantité catalytique de nitrate d'argent ne conduit qu'à des polymères (d'analyse $(C_7H_5O_{2,5})n$), d'après Bacon et coll. (3). Enfin, la réaction du système : benzoate de sodium + persulfate d'ammonium sur diverses pyridines protonées, catalysée par le nitrate d'argent, est une méthode de phénylation de ces dérivés pyridiniques (4).

Nous avons réalisé la réaction du système : benzoate de sodium + persulfate d'ammonium, sur le benzène en milieu hétérogène [proportions molaires analogues à celles qui avaient été utilisées précédemment (1) :



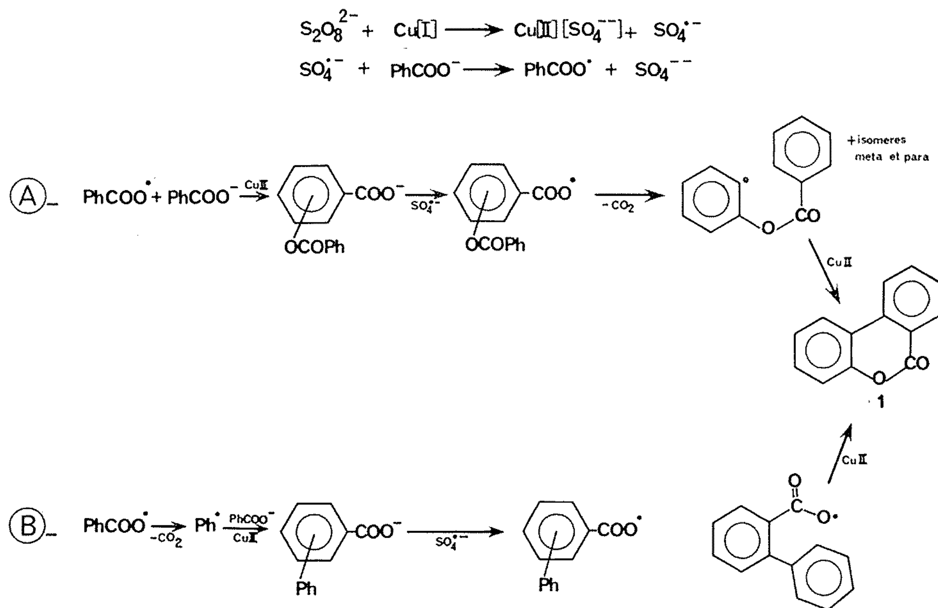
$$\text{benzène-PhCOON}a\text{-}H_2O\text{-}CH_3CN\text{-CuCl-Cu(OCOPh)}_2\text{-}S_2O_8(NH_4)_2$$
$$= 15\text{-}5\text{-}70\text{-}20\text{-}2.10^{-2}\text{-}4.10^{-2}\text{-}1;$$

18 h à 60°C]. La fraction neutre obtenue cristallisée ne contient pratiquement qu'un seul produit : la benzo-3.4 coumarine **1** [F 92-93°C, $\nu_{co}$ = 1 730 $cm^{-1}$, spectre de masse $m/e$ = 196 (100 %), 168 (52 %), 139 (50 %), 114 (8 %), en accord avec les résultats de la littérature (5)] [Rdt = 20 % (6)]. Le benzoate de phényle, qui pouvait être attendu, n'a pas été décelé (Rdt < 1 %). Cette réaction a été réalisée, dans les mêmes conditions, mais en l'absence de benzène, et a conduit au même composé **1**, avec le même rendement; la lactone **1** provient donc d'une réaction sur l'anion benzoate lui-même. On peut envisager deux mécanismes pour sa formation dans nos conditions (voies A et B de la figure).

La dernière étape du schéma B est décrite [cyclisation de l'acide orthophénylbenzoique par le persulfate (5)], et conduit bien à la lactone **1**. Les produits secondaires prévisibles selon le mécanisme A sont les acides benzoyloxybenzoiques, ceux du mécanisme B sont les acides phénylbenzoiques. La phase acide du mélange réactionnel comporte les seconds

mais est exempte des premiers (l'étude a été faite, après estérification au diazométhane, par comparaison, en CPV et en couplage CPV-masse, à des authentiques).

Le mécanisme B permet donc de rendre compte de la formation de la lactone **1**.




On peut alors interpréter les résultats des réactions du système : benzoate de sodium + persulfate d'ammonium, catalysées par des sels de cuivre, sur différents substrats :

— en présence d'un substrat suffisamment nucléophile (oléfine) le radical électrophile benzoyloxy s'additionne rapidement (sur les doubles liaisons) d'où l'obtention d'additions oxydantes ([1]);

— en présence d'un substrat peu réactif vis-à-vis de PhCOO• (benzène), ou en l'absence de substrat, ce radical se décarboxyle et l'addition du radical Ph• sur le noyau aromatique de l'anion benzoate conduit à la lactone **1** (selon B);

— en présence de substrats très électrophiles, comme les pyridines protonées, le radical Ph• [nucléophile d'après ([4])] s'additionne rapidement, d'où la méthode de phénylation des noyaux pyridiniques, décrite précédemment ([4]).

Les différences entre nos résultats et ceux de Bacon et coll. ([3]) et Russell et coll. ([2]) (*voir* introduction) s'interprètent, tout d'abord, par l'utilisation de sels de cuivre dans notre cas, qui permettent des réaromatisations rapides des radicaux cyclohexadiényle intermédiaires : on sait en effet que l'utilisation de sels de cuivre permet une augmentation considérable des rendements de benzoyloxylation du benzène ([7]) par le peroxyde de benzoyle, et de formation de la lactone **1** à partir du peroxyde de phényl-2 benzoyle ([8]). D'autre part, notre utilisation d'un milieu hétérogène peut, dans une certaine mesure, limiter les oxydations ultérieures de la lactone **1** par le persulfate (cette lactone passant, dès sa formation, dans la phase organique). Enfin nos conditions réactionnelles : rapport $PhCOO^-/S_2O_8^{2-} = 5$, au lieu de 1 pour Russell et coll. ([2]), 0,25 pour Bacon et coll.([3]), et dilution beaucoup plus faible, favorisent les réactions intermoléculaires qui interviennent dans le mécanisme B. La réaction du persulfate d'ammonium sur l'anion benzoate, décrite

ci-dessus, est une voie d'accès valable à la lactone **1**; elle compense son rendement médiocre par la simplicité de sa mise en œuvre et la facilité d'accès des produits de départ.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) M. Julia et D. Mansuy, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1049.

(2) J. Russell et R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3379.

(3) R. G. R. Bacon et J. R. Doggart, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1332.

(4) A. Clerici, F. Minisci et O. Porta, *Gazz. Chim. Ital.*, 103, 1973, p. 171.

(5) P. M. Brown, J. Russell, R. H. Thomson et A. G. Wylie, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 842.

(6) Le rendement est calculé en moles pour deux moles de persulfate de départ : il faut en effet deux moles de persulfate pour obtenir une mole de lactone **1**.

(7) J. K. Kochi, *Free radicals*, II, Wiley-Interscience, 1973, p. 665.

(8) J. K. Kochi et R. D. Gilliom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5251.

*Laboratoire de Chimie*
*de l'École Normale Supérieure,*
*associé au C. N. R. S.*, n° 32,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le premier dérivé d'un nouveau système hétérocyclique : l'hexaphényl-*1.4.6.7.9.10 *thiéno* (-3.4 *i*) *benzo* (*g*) *phtalazine.* Note (*) de Mme **Lucette Lepage** et M. **Yves Lepage**, présentée par M. Léon Velluz.

Un nouveau dérivé du naphto (-2.3 *c*) thiophène a permis la synthèse d'une thiéno (-3.4*i*) benzo (*g*) phtalazine dont la structure est démontrée par des méthodes chimiques et spectrographiques et dont les propriétés diéniques sont mises en évidence.

Quelques dérivés du naphto (-2.3*c*) thiophène **1** sont maintenant connus ([1]), ainsi que des composés du même type comprenant des azotes dans le cycle ([2]). La stabilité importante d'un de ces composés récemment décrit ([3]) : la tétraphényl-1.4.6.8 thiéno (-3.4*g*) phtalazine nous a incités à envisager la synthèse de composés présentant un système anthra (-2.3*c*) thiophène **2**, système qui ne paraît pas avoir été signalé à ce jour. Nous proposons de décrire le premier d'entre eux : l'hexaphényl thiéno benzo (*g*) phtalazine **8** afin d'en étudier les propriétés.

Pour ce faire, notre matière première est le tétrabenzoyl tétrahydronaphtalène **3** récemment décrit ([4]).

Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique (en l'acide acétique) se transforme en composé furannique **4**, $C_{50}H_{34}O_3$ ([8]), cristaux incolores, $F_{inst}$ 299°, infrarouge ([9]) (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 660 et 1 670 $cm^{-1}$; spectre ultraviolet [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 327 nm, log $\varepsilon$ = 4,40].

L'action du soufre à 270° sur ce furanne nous permet d'obtenir le naphto (-2.3*c*) thiophène dibenzoylé **5**, $C_{50}H_{32}O_2S$ cristaux violets (solutions très fluorescentes en rouge), $F_{inst}$ 318° ($C_6H_6$). Le spectre infrarouge de ce composé **5** confirme la présence des substituants benzoyle à 1 640 et 1 660 $cm^{-1}$. Le spectre ultraviolet-visible [($CH_2Cl_2$) : $\lambda_{max}$ (log $\varepsilon$) = 260 nm (4,72); 328 nm (4,61); 426 nm (3,87); 534 nm (3,94)] rappelle ceux du diphényl-1.3 naphto (-2.3*c*) thiophène, [([1a]), ([1b])] [($C_6H_6$) : $\lambda_{max}$ = 513 nm, $\varepsilon$ = 8 700] et de la tétraphényl-1.4.6.8 thiéno (3, 4*g*) phtalazine ([3]) [($CHCl_3$) $\lambda_{max}$ (log $\varepsilon$) = 297 nm (4,7); 527 nm (4,0)].

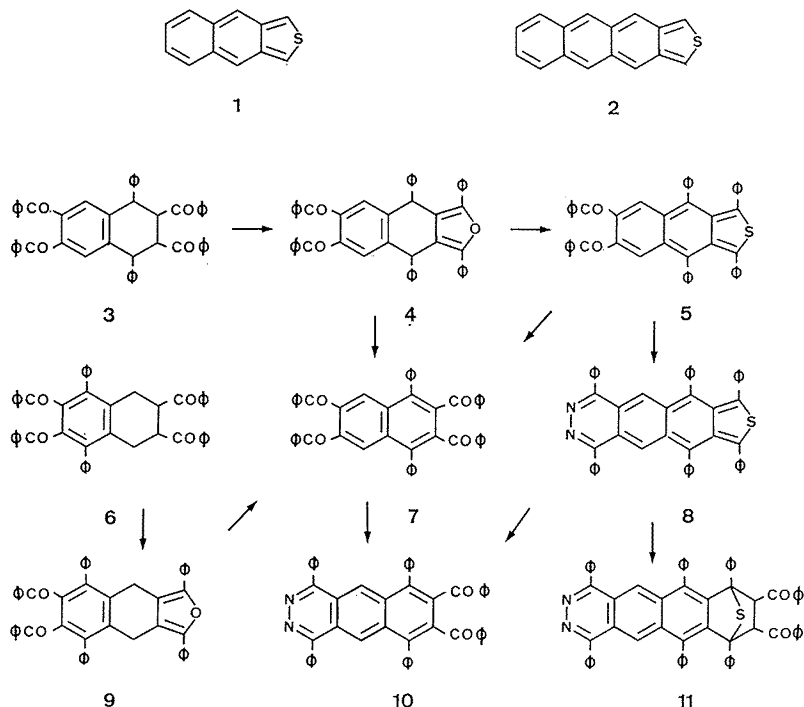
Ce composé **5** est l'un des très rares dérivés du diphényl naphto (-2.3*c*) thiophène isolé par M. P. Cava et J. P. Van Meter en 1962 ([1]).

L'hexaphényl thiéno benzo (*g*) phtalazine **8**, $C_{50}H_{32}N_2S$ a été obtenue par action de l'hydrazine (en propanol) sur la dicétone **5**. Elle se présente sous forme de cristaux verts, $F_{inst}$ 388° (xylène). Spectre ultraviolet-visible [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ (log $\varepsilon$) = 270 nm (4,46); 322 nm (4,91); 394 nm (3,79); inf. 630 nm (3,82); 664 nm (3,92]).

Les structures des composés **5** et **8** ont été confirmées par des réactions d'oxydation.

Ainsi, le dibenzoyl naphto (-2.3*c*) thiophène **5**, traité par l'acide nitrique (en milieu acétique) conduit au tétrabenzoyl naphtalène **7**, $C_{50}H_{32}O_4$, $F_{inst}$ 280°; infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 650 et 1 670 $cm^{-1}$. Ce dernier a par ailleurs été obtenu de deux façons différentes, à savoir par ouverture à l'aide de brome suivant la technique de R. Adams et M. H. Gold ([5]) des furannes **4** et **9**; le furanne **9** présente les caractéristiques suivantes : [$C_{50}H_{34}O_3$, cristaux incolores, $F_{inst}$ 274°; spectre infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 650 et 1 670 $cm^{-1}$; spectre ultraviolet ($CH_2Cl_2$)$\lambda_{max}$ = 336 nm, log $\varepsilon$ = 4,4]; il a été obtenu par action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique, sur la tétracétone **6** ([4]).

De même, la thiéno benzo (*g*) phtalazine **8**, traitée par l'acide nitrique (en milieu acétique) conduit au dibenzoyl diazaanthracène **10** : $C_{50}H_{32}N_2O_2$, cristaux jaune pâle, $F_{inst}$ 322° (xylène). Le spectre infrarouge de ce composé **10** montre la présence des substituants benzoyle à 1 655 et 1 685 $cm^{-1}$. Spectre ultraviolet-visible [($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ (log ε) = 271 nm (4,78), $\lambda_{inf}$ 375 nm (3,97); 383 nm (3,98)]. Notons à ce propos que la




bande de grande longueur d'onde de notre composé **10** s'intercale entre celle du diphényl-1.4 anthracène [(alcool) $\lambda_{max}$ = 371 nm] ([6]) et celle du tétraphényl-1.4.9.10 anthracène [(alcool) $\lambda_{max}$ = 398,5 nm] ([6]), et qu'elle occupe une position très voisine de celle prévue pour le tétraphényl-1.4.5.8 anthracène ([7]) en tenant compte des effets péri. Ce diazaanthracène **10** a aussi pu être préparé par action d'une mole d'hydrazine (en méthanol/dioxanne) sur le tétrabenzoyl napthalène **7**.

La thiéno benzo (*g*) phtalazine **8** réagit avec les philodiènes; ainsi lorsqu'elle est en solution chloroformique à température ambiante, avec du dibenzoyl éthylène, elle conduit après quelques jours, au composé d'addition **11**, $C_{66}H_{44}N_2O_2S$, cristaux jaunes, fluorescence verte, $F_{inst}$ 363° (dec.); spectre infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 675 $cm^{-1}$. Le spectre ultraviolet-visible ($CH_2Cl_2$) de l'adduit **11**, [$\lambda_{max}$ (log ε) = 255 nm (4,71); 390 nm (3,87)] est voisin de celui du diaza-anthracène **10**, décrit plus haut.

(*) Séance du 24 février 1975.

([1]) (*a*) M. P. CAVA et J. P. VAN METER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2008; (*b*) M. P. CAVA et J. P. VAN METER, *J. Org. chem.*, 34, 1969, p. 538; (*c*) M. P. CAVA, M. V. LAKSHMIKANTHAM et M. BEHFOROUZ, *J. Org. chem.*, 39, 1974, p. 206.

([2]) (*a*) R. C. ANDERSON et R. H. FLEMING, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1581; (*b*) M. J. HADDADIN, A. YAVROUIAN et C. H. ISSIDORIDES, *Ibid.*, 17, 1970, p. 1409; (*c*) R. KREHER et G. VOGT, *Angew Chem. Intern. Ed. Engl.*, 9, (12), 1970, p. 955.

([3]) L. LEPAGE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 541.

([4]) L. LEPAGE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 847.

([5]) R. ADAMS et M. H. GOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 56.

([6]) Ch. WEIZMANN, E. D. BERGMAN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

([7]) Y. LEPAGE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1141.

([8]) Les analyses ont été réalisées par M. Leger (Laboratoires R. Bellon) et par le service central de Microanalyse du Centre national de la Recherche scientifique.

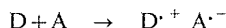
([9]) Les spectres infrarouge et ultraviolet-visible sont enregistrés sur appareils « Perkin Elmer » 337 et 137 U. V.

*Laboratoire de Chimie organique A,*
*U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,*
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés du tétrathiofulvalène*. Note (*) de MM. **Patrick Calas**, **Jean-Marc Fabre**, **Éliane Torreilles**, et **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

Cet article décrit la synthèse et les caractéristiques électrochimiques de quelques dérivés du tétrathiofulvalène. La préparation de complexes de transfert de charge de ces composés avec le tétracyano-7.7, 8.8, quinodiméthane a été effectuée.

La découverte récente d'une conductivité élevée [(1), (2)] dans des complexes 1 : 1 typiquement organiques a relancé l'intérêt des complexes par transfert de charge comme matériaux unidimensionnels. L'état métallique peut être atteint dans certains complexes résultant du transfert d'un électron d'un donneur D à un accepteur A.



$$D + A \rightarrow D^{\cdot +} A^{\cdot -}$$

C'est le cas du complexe tétrathiofulvalène (TTF) et tétracyano-7.7, 8.8 quinodiméthane (TCNQ).

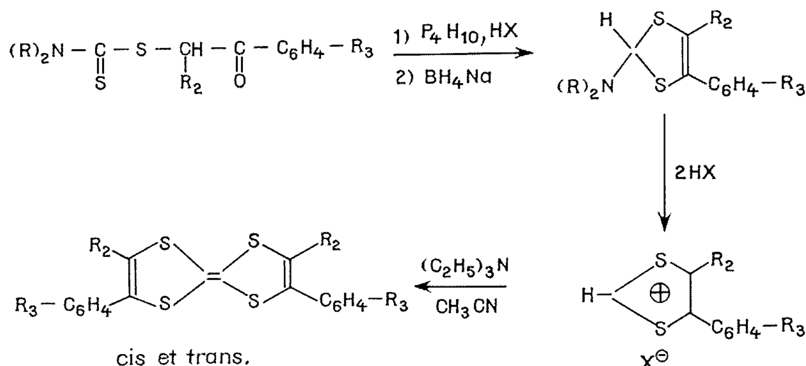
Parmi les différents critères nécessaires mais hélas pas toujours suffisants pour que l'état métallique soit obtenu dans de tels composés, l'un d'entre eux est que l'énergie requise pour la formation du complexe soit aussi faible que possible [$\Delta E_{ct} \leqslant 0$ (2)].

Or cette énergie est directement liée au potentiel d'ionisation du donneur $I_D$, à l'affinité électronique de l'accepteur $E_A$ ainsi qu'à différents termes d'origine électrostatique que nous appellerons $E_e$ (11)

$$\Delta E_{ct} = (I_D - E_A) - E_e \quad [(3), (4)].$$

Nous avons voulu dans un premier temps synthétiser des dérivés du tétrathiofulvalène afin de voir d'une part quelle incidence aurait la variation du potentiel d'ionisation du donneur sur la complexation avec un même accepteur (TCNQ) d'autre part comment évolueraient les propriétés physiques des sels ainsi formés (5).

Les composés synthétisés sont reportés dans le tableau. Le TTF ($R_1 = R_2 = H$) a été obtenu d'après les indications de la littérature (6). Il nous servira de référence.



Ceux pour lesquels $R_1$ = aryl ont été préparés selon la méthode indiquée ci-après. Par cyclisation du N, N-dialkylamino dithiocarbamate de S phénacyle en présence de $P_4S_{10}$ on obtient le sel d'immonium qui est réduit en phényl-4 N, N-dialkylamino-2 dithiole-1.3. L'action de l'acide sulfurique concentré permet d'isoler le sulfate de phényl-4 dithiolium-1.3 qui traité par la triéthyl amine dans l'acétonitrile conduit au tétrathiofulvalène substitué [([1]), ([7])] *(voir schéma)* :

**5** $R_2 = H$, $R_3 = H$, F 204-206° ([8]); **2** $R_2 = CH_3$, $R_3 = H$, F 160°;

**4** $R_2 = H$, $R_3 = p\ OCH_3$, F 252-254° ([8]).

Quant aux tétrathiofulvalènes substitués par des groupes alkyle ils ont été synthétisés par une autre voie décrite par ailleurs ([9]).

La formation des complexes entre les composés ainsi préparés et le TCNQ a été réalisée à partir de composants soigneusement purifiés par mélange au reflux des solutions de chacun d'entre eux dans l'acétonitrile.

TABLEAU

*Potentiels* (V) *de demi-vague de TTF différemment substitués.*
*Caractéristiques des complexes* ($R_1$, $R_2$, TTF, TCNQ).

| | | $E_1$ (*) | $E_2$ (*) | Complexe F (°C) | Stœchiométrie TTF : TCNQ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $R_1 = R_2 = CH_3$ | 0,238 | 0,610 | 244-245 | 1 : 1 |
| 2 | $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$ | 0,315 | 0,690 | 164-166 | 2 : 1 |
| 3 | $R_1 = R_2 = H$ | 0,320 | 0,700 | 226 | 1 : 1 |
| 4 | $R_1 = C_6H_4\ p\text{-}OCH_3$, $R_2 = H$ | 0,340 | 0,705 | – | – |
| 5 | $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$ | 0,382 | 0,745 | 247-248 | 1 : 1 |
| 6 | $R_1 = R_2 = CN$ ([11]) | 1,12 | 1,22 | – | – |

(*) Les valeurs de $E_1$ et $E_2$ sont données à ± 10 mV près.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Solvant $CH_3CN$; électrolyte support TEAP 0,05 M; T = 25°C; concentration en produit : $4.10^{-4}$ M; vitesse de balayage : 0,0125 V/s. Montage à trois électrodes : électrodes de travail Pt fixe 0,02 $cm^3$ — électrode de référence : E. C. S. (calomel à KCl saturé) — contre électrode Pt.

On note en particulier que **2** ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$) forme avec le TCNQ un complexe de stoechiométrie 2 : 1. Le composé **4** ($R_1 = C_6H_4-p\text{-}OCH_3$, $R_2 = H$) ne conduit à aucun complexe. Il est possible que la très faible solubilité de ce produit soit responsable de cet état de fait.

Nous avons également reporté les potentiels $E_1$ et $E_2$ correspondants aux oxydations électrochimiques :



$$TTF \underset{E_1}{\overset{-e}{\rightleftarrows}} TTF^{+} \underset{E_2}{\overset{-e}{\rightleftarrows}} TTF^{+2}.$$

Il est possible de relier le potentiel $E_1$ à l'énergie d'ionisation $I_D$ définie dans l'introduction ([10]). Les potentiels ont été obtenus par étude des transformations représentées ci-dessus en voltamétrie à variation linéaire de potentiel sur électrode de platine fixe. Les courbes obtenues montrent la réversibilité des deux étapes électrochimiques (pics anodique et cathodique séparés de 60) 80 mV, quasi égalité de l'intensité du pic anodique et de celle du pic cathodique correspondant, variation de l'intensité du pic anodique proportionnelle à la concentration en TTF et proportionnelle à $v^{1/2}$ ($v$ est la vitesse du balayage en potentiel, invariance de la position du pic anodique avec $v$). De cet ensemble de résultat, on peut conclure que les mono et dication sont stables et ne sont pas engagés dans des réactions chimiques couplées au transfert électronique. La stabilité bien connue de l'ion dithiolium est bien retrouvée pour les dérivés substitués ([7]).

A côté des valeurs de potentiels notées pour le TTF et en parfait accord avec celles décrites ([2]), on remarque l'influence profonde exercée par les groupes méthyle qui rendent l'oxydation plus aisée. Les groupements aromatiques amenant une plus grande délocalisation des électrons rendent cette réaction plus difficile. Le groupe *p*-méthoxy accentue encore cette difficulté d'oxydation. Comme élément de comparaison nous avons reporté le composé **6** ($R_1 = R_2 = CN$) ([11]). La valeur de $E_1$ notée dans ce cas représente l'une des extrémités de l'échelle, celle opposée étant observée pour **1**.

Ces résultats préliminaires font l'objet d'analyses plus détaillées. En particulier la stœchiométrie inattendue rencontrée pour **2** ainsi que l'impossibilité de former le complexe avec **4** rendent pour l'instant toute généralisation hasardeuse.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) J. Ferraris, S. O. Cowan, V. Walatka et J. H. Perlstein Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 948.
(2) A. F. Garito et A. J. Heeger, *Accounts of Chemical Research*, 7, 1974, p. 232.
(3) C. Kittel, *Introduction to solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York, 1966, p. 91.
(4) P. M. Chaikin, A. F. Garito et A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, p. 2336.
(5) D. Jerome, W. Muller et M. Weger, *J. Phys. Letters*, 35, 1974, L. 77.
(6) L. R. Melby, H. D. Hartler et W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 2456.
(7) D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garett et N. D. Canfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2258.
(8) H. Prinzbach, H. Berger et A. Luttringhaus, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 453.
(9) J.-P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloch et D. O. Cowan, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2553.
(10) V. D. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 5656; M. E. Peover, *Electroanalytical chemistry*, Ed. A. J. Bard, 2, p. 47, M. Pekker, New York, 1967.
(11) M. G. Miles, J. D. Wilson, D. J. Dahm et J. H. Wagenknecht, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, p. 751.

P. C. :
*Laboratoire d'Électrochimie organique,*
J.-M. F., E. T. et L. G. :
*Laboratoire de Chimie organique structurale;*
*U. S. T. L.,*
*place Eugène-Bataillon,*
34060 *Montpellier.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés photosynthétiques de feuilles d'*Abies alba (*Mill.*) *et de* Picea abies (*L.*). Note (*) de MM. **Daniel Auclair** et **Jean-Pierre Gaudillère**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination des paramètres photosynthétiques des feuilles a été réalisée sur deux populations de *Abies alba* (Mill.) et *Picea abies* (L.). Ces paramètres sont la composition en pigments, les propriétés optiques et le rendement quantique de la photosynthèse des feuilles. Les teneurs en chlorophylle sont élevées mais les réponses photosynthétiques mesurées par rapport à la surface sont tout à fait comparables à celles des Angiospermes.

Les propriétés photosynthétiques des feuilles ont été étudiées principalement sur des Angiospermes. Peu de mesures ont été effectuées sur la réponse photosynthétique des aiguilles des Gymnospermes. Les quelques observations sur la photosynthèse [(1) à (3)] des Conifères ont été faites essentiellement aux éclairements élevés, à un seul niveau d'éclairement, et à l'échelle du couvert forestier ou de l'arbre entier. Nous avons donc cherché à caractériser la capacité photosynthétique primaire et à étudier ses variations sur deux Conifères, entre des feuilles d'âges différents de chaque espèce (feuilles d'un an, feuilles de l'année).

L'étude a porté sur quinze *Abies alba* (Mill.) de quatre ans, d'une même provenance (Lial 10), et quinze *Picea abies* (L.) de deux ans, d'une même provenance (11 IS-BU) (station d'amélioration des arbres forestiers d'Orléans — I. N. R. A.). Ces plantes ont été cultivées sous serre, en pots (2/3 de terreau, 1/3 de sable), à une température supérieure à 15°C, à partir de février, à l'aide d'une solution nutritive minérale. Les feuilles sont prélevées au hasard sur chaque plant. Les expériences sont effectuées sur l'extrémité de la feuille (longueur = 15 mm au plus).

Le rendement quantique dépendant de nombreux paramètres, nous avons effectué les mesures suivantes. La teneur en eau a été déterminée par pesées avant et après lyophilisation. Les propriétés optiques des feuilles (réflexion et transmission) ont été mesurées à l'aide d'un spectroradiomètre (« ISCO ») relié par une fibre optique à l'oculaire d'un microscope. La composition en pigments a été déterminée par la méthode de Gaudillère (4) et le rendement quantique de la *photosynthèse brute* a été mesuré par la méthode isotopique (5). Les échantillons prélevés (deux morceaux de feuilles de Sapin ou trois d'Epicéa) sont mis en flottaison au moins 30 mn avant l'incorporation de $^{14}CO_2$ pour atténuer l'effet de la coupure et pour stabiliser les processus photosynthétiques. Leur surface est mesurée à l'aide d'un montage photoélectrique (8). Chaque échantillon est introduit dans la chambre de photosynthèse, équilibré en atmosphère normale de $^{12}CO_2$ sous l'éclairement de mesure pendant 1 mn; puis soumis à l'atmosphère marquée au $^{14}CO_2$ avec le même éclairement pendant 2 mn. Nous avons vérifié que cette durée d'incorporation n'entraîne pas de baisse sensible de l'activité photosynthétique (6). L'échantillon est ensuite soumis à une atmosphère d'azote pur, à l'obscurité, pendant 5 s, puis plongé dans de l'azote liquide; il est finalement lyophilisé et brûlé dans un appareil recueillant le $^{14}C$ dans un liquide scintillant (IN 4101, « Intertechnique ») et la radioactivité est déterminée

par scintillation liquide. Les mesures se font à trois éclairements (arc au xenon, lumière blanche, 400-700 nm : 5, 12 et 20 $W.m^{-2}$) permettant de calculer une droite de régression : tous les résultats ont fait l'objet d'analyse statistique ([7]).

TABLEAU I

*Morphologie et teneur en pigments des feuilles d'*Abies alba (*Sapin*) *et de* Picea abies (*Epicéa*).

| Paramètre étudié | Sapin Feuilles âgées | (1) | Sapin Feuilles jeunes | (3) | Épicéa Feuilles âgées | (2) | Épicéa Feuilles jeunes |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Teneur en eau (pourcentage par rapport à la masse de matière fraîche) | 51,0±1,7 | | 52,0±1,2 | (*) | 48,7±0,7 | (*) | 56,3±1,3 |
| Pourcentage d'absorption en lumière blanche (arc au xenon, 400-700 nm) | 94±1 | | 93±1 | (*) | 90±1 | | 90±1 |
| Pigments ($mg.dm^{-2}$) : | | | | | | | |
| ● chlorophylle **a** | 2,6±0,3 | (*) | 4,2±0,4 | (*) | 6,7±1,0 | | 6,1±1,0 |
| ● chlorophylle **b** | 0,8±0,1 | (*) | 1,2±0,1 | (*) | 2,3±0,4 | (*) | 1,9±0,4 |
| ● caroténoïdes totaux | 0,6±0,1 | (*) | 1,0±0,1 | (*) | 1,5±0,2 | | 1,4±0,2 |
| ● chlorophylle **a/b** | 3,2±0,1 | (*) | 3,5±0,1 | (*) | 2,9±0,1 | (*) | 3,3±0,1 |
| ● chlorophylle / caroténoïdes | 5,3±0,2 | | 5,3±0,4 | | 5,9±0,3 | | 5,7±0,2 |

*Étude statistique;* (*) : test de **t** significatif à 0,05 :
(1) entre feuilles âgées et feuilles jeunes de Sapin;
(2) entre feuilles âgées et feuilles jeunes d'Épicéa;
(3) entre feuilles jeunes d'Épicéa et de Sapin.
Les résultats sont donnés avec les intervalles de confiance de la moyenne au risque 0,05.

Le tableau I rapporte les teneurs en eau, l'absorption des aiguilles en lumière blanche calculée à l'aide des spectres de réflexion et de transmission et les teneurs en pigments : on observe que les feuilles de Conifères réfléchissent peu la lumière avec cependant une réflexion relativement forte dans la partie rouge du spectre ([8]).

Le tableau II rapporte les réponses photosynthétiques des aiguilles : les grandes variations observées se retrouvent également sur un matériel plus homogène (jeunes semis d'Epicéa de trois mois, de même provenance que les précédents).

On constate que les variances sont grandes, même chez les jeunes semis qui ont été cultivés de manière très homogène : ces variations peuvent provenir de l'action de nombreux facteurs qui déterminent le rendement quantique; d'autre part, elles correspondent à des différences génotypiques chez des plants de même provenance. Ces variances qui semblent être caractéristiques des espèces ligneuses étudiées, nous ont conduits à effectuer un grand nombre de mesures afin d'obtenir des résultats significatifs.

Le rendement quantique est le plus élevé chez les feuilles jeunes, et diminue avec l'âge; il est plus grand chez l'Epicéa que chez le Sapin. Les Conifères étudiés ici ont une faible teneur en eau et une forte teneur en chlorophylles par unité de surface. Leur réponse

TABLEAU II

*Rendement énergétique, rendement quantique et exigence quantique de la photosynthèse brute chez* Abies alba *et* Picea abies.

| Paramètre étudié | | Sapin Feuilles âgées | (1) | Sapin Feuilles jeunes | (3) | Épicéa Feuilles âgées | (2) | Épicéa Feuilles jeunes | Épicéa Jeunes semis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Équation de la régression :* | | | | | | | | | |
| $y$ en $10^{-9}$ kg $CO_2.m^{-2}.s^{-1}$ | (4). | $y = 10,3x - 11,2$ | | $y = 12,0x - 16,4$ | | $y = 10,0x - 3,7$ | (*) | $y = 13,3x - 17,7$ | $9,3x - 0,2$ |
| $x$ en $W.m^{-2}$. . | (5). | $y = 10,9x - 11,9$ | | $y = 12,8x - 17,5$ | (*) | $y = 11,0x - 4,7$ | (*) | $y = 14,8x - 19,7$ | |
| *Écart type de la moyenne :* | | | | | | | | | |
| — sur la pente. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | | 1,07 | | 0,86 | | 0,84 | | 0,72 | 1,06 |
| — sur l'ordonnée à l'origine. . . . . . . | | 13,1 | | 10,2 | | 10,4 | | 9,2 | 12,6 |
| *Rendement énergétique :* | | | | | | | | | |
| en kg $CO_2$/kg chlorophylle/s pour 1 $W.m^{-2}$ absorbé | (5). | 32 | | 24 | (*) | 12 | (*) | 19 | |
| *Rendement quantique :* | | | | | | | | | |
| nombre de mole $CO_2$ fixée par un Einstein | (4). | 0,056 | | 0,064 | | 0,054 | (*) | 0,072 | 0,050 |
| | (5). | 0,059 | | 0,069 | (*) | 0,059 | (*) | 0,080 | |
| *Exigence quantique :* | | | | | | | | | |
| nombre d'Einsteins nécessaires pour fixer une mole de $CO_2$ | (4). | 18 | | 16 | | 19 | (*) | 14 | 20 |
| | (5). | 17 | | 15 | (*) | 17 | (*) | 13 | |

(1), (2) et (3) *voir* tableau I; (4) calculé par rapport à la lumière incidente; (5) par rapport à la lumière absorbée.

Le rendement et l'exigence quantiques sont calculés d'après le rendement énergétique, qui est la pente de la droite de régression. Il correspond au rapport photosynthèse/éclairement pour les faibles éclairements. Les jeunes semis d'Épicéa n'ont fait l'objet d'études sur la photosynthèse que par rapport à la lumière incidente.

photosynthétique en lumière blanche est tout à fait comparable à celles obtenues pour des espèces annuelles [(5), (9), (10)] : notamment l'exigence quantique en lumière blanche (de 13 à 17 quantums pour fixer une molécule de $CO_2$) est supérieure à la valeur théorique minimale.

(*) Séance du 17 février 1975.

(1) R. S. KINERSON, *Amer. Midl. Natur.*, 91, 1974, p. 170-181.
(2) J. PARKER, *Ecology*, 34, 1953, p. 605-609.
(3) W. SCHWARZ, *Ber. Dtsch. Bot. Ges. Bd.*, 84, 1971, p. 585-594.
(4) J. P. GAUDILLÈRE, *Physiol. Vég.*, 12 (4), 1974, p. 585-599.
(5) J. P. GAUDILLÈRE, *Photosynthetica*, 8 (3), 1974, p. 247-256.
(6) L. J. LUDWIG et B. T. CANVIN, *Can. J. Bot.*, 49, 1971, p. 1299-1313.
(7) P. DAGNELIE, in *Théorie et Méthodes Statistiques, Applications agronomiques*, Presses Agronomiques, Presses Agronomiques de Gembloux, ASBL, J. DUCULOT Ed., Gembloux, 1970.
(8) D. AUCLAIR, *Rapport de D. E. A.*, Université d'Orsay, Paris XI, 1974.
(9) O. BJÖRKMAN, *Physiol. Plantarum*, 21, 1968, p. 84-99.
(10) K. J. MCCREE, *Plant Physiol.*, 49, 1971, p. 704-706.

*Laboratoire de Chimie biologique*
*et de Photophysiologie,*
*I. N. R. A.,*
*Institut National Agronomique,*
78850 *Thiverval-Grignon.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos d'une nouvelle variété d'hétérocycles générateurs d'hydrates clathrates cubiques : le système binaire eau-azétidine.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso**, M^mes **Claude Caranoni** et **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres liquide-solide du système eau-azétidine étudiés pour la première fois révèlent la présence d'un clathrate cubique de type I : $C_3H_7N.5,75H_2O$; sa fusion congruente à −7,0°C est encadrée par deux eutexies à − 9,0 et —80,0°C.

Deux d'entre nous, après avoir apporté des précisions sur les hydrates clathrates cubiques que peuvent donner certains ethers cycliques [(1), (2)], ont entrepris d'examiner systématiquement le comportement en solution aqueuse, d'hétérocycles azotés de diamètre de van der Waals compris entre 5 et 7 Å.

Parmi ces composés cycliques, l'isoxazole (3) et l'isothiazole (4) se sont révélés aptes à engendrer des clathrates lacunaires de type II auxquels nous avons attribué la formule $X.34\,H_2O$; la pyrrolidine P (5), la pyrroline P′ (6), la propylène-imine PI (7) ont, par contre, donné naissance à des édifices de type I. On sait que dans cette variété, la maille de 12 Å$^3$ répond à la formule $6\,X.2\,Y.46\,H_2O$. Les « locataires » X et Y étant accueillis dans les interstices tétrakaïdécaédriques T et dodécaédriques D de diamètres voisins, peuvent être identiques. La construction est stable lorsque les sites T sont complets, les sites D pouvant être vides, partiellement ou totalement occupés (8). Il en résulte pour ces hydrates des formules comprises entre $X.7,66\,H_2O$ et $X.5,75\,H_2O$. Nous avions effectivement observé une occupation partielle des sites D avec certains éthers cycliques [(9), (10)], les cyclo-imines, par contre, ont donné des hydrates correspondant aux formules extrêmes : $P.5,75\,H_2O$, $P'.7,66\,H_2O$, $PI.7,66\,H_2O$. C'est également le comportement de l'azétidine $C_3H_6NH.(A)$. La description du système que la triméthylène imine forme avec l'eau fait l'objet de la présente Note.

L'imine à 99 % est commercialisée par Eastman Kodak, son point d'ébullition est mentionné à 63°C mais son point de fusion n'est pas indiqué dans les tables de constantes, nous l'avons repéré à −70 ± 1°C.

La méthode d'investigation utilisée est l'analyse thermique directe-différentielle, pratiquée à l'échauffement sur des mélanges complètement cristallisés (11). Tandis que les solutions étendues cristallisent spontanément au refroidissement brutal dans l'azote liquide, les solutions concentrées et l'imine pure réclament un recuit d'une heure à −90°C.

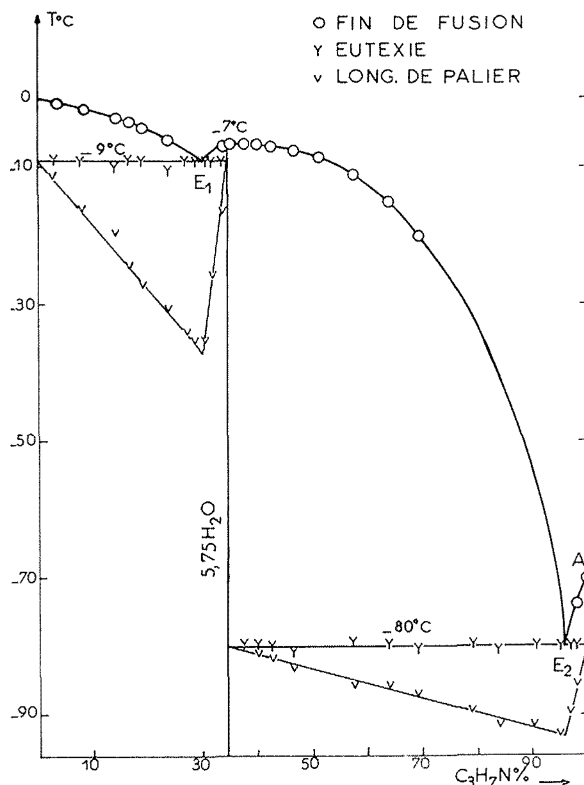
Le diagramme de phases est reproduit sur la figure, les compositions pondérales sont portées en abscisses, les températures exprimées en degrés Celsius en ordonnées. Nous l'interpréterons aisément car il ne montre qu'une combinaison à fusion congruente dont le domaine d'existence est défini par la droite verticale d'abscisses 35,45 %, encadrée par deux eutexies. C'est l'étude calorimétrique de ces invariants qui en fixe sans ambiguïté la formule.

Les mélanges de composition inférieure à 35 % cristallisent spontanément au refroidissement, l'analyse thermique qui suit fournit des courbes sur lesquelles on note un palier à −9,0°C suivi d'une fin de fusion à température variable. Le diagramme des effets thermiques porté sous l'horizontale d'invariance s'annule à 0 et 35,45 % et présente un maximum à 30,0 %. La réaction eutectique s'écrit donc :



$$\text{à } -9{,}0°\text{C}: \quad \text{Liq } E_1\,(30\,\%) \underset{}{\overset{\text{refroidissement}}{\rightleftarrows}} \text{Glace} + \text{hydrate}\,(35{,}45\,\%).$$

Les solutions de concentration supérieure à 37 % doivent subir un recuit d'environ une heure à −90°C pour cristalliser complètement. Les courbes d'analyse thermique




subséquentes montrent alors un palier à −80,0°C de longueur croissante jusqu'à 95 % puis décroissante au-delà. La construction triangulaire de Tammann indiquée sous l'invariant $E_2$ précise la composition des phases qui y participent :



$$\text{à } -80{,}0°\text{C}: \quad \text{Liq } E_2\,(96{,}1\,\%) \overset{\text{refroidissement}}{\rightleftarrows} \text{hydrate}\,(35{,}45) + \text{A.anhydre}.$$

35,45 % impose à l'hydrate la formule $C_3H_7N.5{,}75\ H_2O$ : soit 6 A.46 $H_2O$.

Comme les deux eutexies s'annulent simultanément pour cette composition, il faut en déduire que la phase intermédiaire est stoechiométrique.

Le liquidus comporte trois parties bien renseignées par les températures de fin de fusion relevées sur les courbes d'analyse thermique. La branche de glace $OE_1$ qui s'abaisse jusqu'à −9,0°C, celle du clathrate $E_1E_2$, à maximum suffisamment marqué pour confirmer la composition de la phase et son point de fusion à −7,0°C; enfin, celle de l'azétidine anhydre $E_2A$, le long de laquelle les solutions saturées abandonnent entre −80,0 et −70,0°C des cristaux de l'imine pure.

Ayant établi la formule de l'hydrate, il nous fallait encore vérifier radiocristallographiquement sa structure, en mettant à contribution le laboratoire de Cristallographie physique de l'université d'Aix-Marseille III.

Nous avons choisi comme phase de référence l'hydrate du dioxolanne DO.7,3 $H_2O$ qui nous avait déjà servi à prouver l'isotypie de P.5,75.$H_2O$; P'.7,66 $H_2O$ et PI.7,66 $H_2O$.

Les cristaux sont obtenus en versant directement dans un mortier de porcelaine contenant de l'azote liquide, la solution à 35,45 % d'azétidine; ils sont pulvérisés dès leur formation et placés sur le porte-échantillon du goniomètre, réfrigéré par un jet d'azote. La comparaison des diffractogrammes enregistrés à partir de la raie $K\alpha$ du cuivre, montre que les pics apparaissent aux positions attendues, caractéristiques du groupe d'espace $P\,m\,3\,n$.

L'azétidine ($C_3H_7N$) et la pyrrolidine ($C_4H_9N$) hétérocycles tétra et pentatomiques, de faibles diamètres d'encombrement sont donc suffisamment petits pour occuper la totalité des sites dodécaédriques. Comme nous l'avions déjà constaté à propos de l'oxyde d'éthylène [1], il en résulte un gain de stabilité, qui dans ces trois cas seulement permet à la combinaison formée d'atteindre son point de fusion sans décomposition; il en résulte encore une grande similitude entre les diagrammes de phases que l'oxyde d'éthylène (5,3 Å), la pyrrolidine (5,3 Å) et l'azétidine (5,5 Å) forment avec l'eau.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) L. CARBONNEL et J.-C. ROSSO, *Rev. chim. min.*, 9, 1972, p. 771.
(2) L. CARBONNEL et J.-C. ROSSO, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(3) J. KALOUSTIAN, J.-C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
(4) L. CARBONNEL, J.-C. ROSSO et J. KALOUSTIAN, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 241.
(5) L. CARBONNEL, J.-C. ROSSO et C. CARANONI, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 619.
(6) J.-C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1389.
(7) J.-C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 259.
(8) G. A. JEFFREY et R. K. MACMULLAN, *Progress in Organic Chemistry* 8, 1967, p. 43.
(9) J.-C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1397.
(10) J.-C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1108.
(11) A. P. ROLLET et G. VUILLARD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.

L. C. et J.-C. R. :
*Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,*
*U. E. R. Scientifique de Luminy,*
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2;

C. C. :
*Laboratoire de Cristallographie physique,*
*Centre de Saint-Jérôme,*
*rue Henri-Poincaré,*
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'électrophorèse d'un mélange d'acides forts*. Note (*) de MM. **Henry Londiche** et **Francis Lancelot**, présentée par M. Georges Champetier.

Le déplacement dans un champ électrique des ions d'une solution diluée d'un mélange d'acides forts a été étudié par « la méthode des sondes ». Un modèle simple tenant compte des phénomènes de diffusion en permet une approche théorique en accord avec les résultats expérimentaux. Les mobilités des différents anions peuvent être mesurées.

L'électrophorèse à courant constant d'un monoacide fort a fait l'objet de nombreuses études [(1), (2), (3), (4)] que la présente note étend au mélange de plusieurs monoacides. Nous envisageons maintenant le mélange de deux monoacides forts HA et HB de concentrations initiales $C_A^0$ et $C_B^0$, en solution aqueuse diluée dans un tube en U muni de sondes latérales en platine, équidistantes, et parcouru, à température fixe, par un courant constant de densité δ, l'origine des abscisses étant située à l'anode (δ > 0).

Les acides étant dilués, les mobilités $u_i$ et les coefficients de diffusion $D_i$ des diverses espèces ioniques ou moléculaires sont assimilables à des constantes algébriques. On supposera $|u_A| > |u_B|$. Le champ électrique E, les concentrations $C_i$ et les flux $J_i$ sont fonction du temps $t$ et de l'abscisse $x$ dans le tube. Chaque flux, en l'absence de courants de convection, est la somme de deux termes dus à l'électromigration et à la diffusion :

$$J_i = u_i C_i E - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x},$$

et le courant est porté par les espèces ioniques, F étant le faraday

$$\delta = F(J_H - J_{OH} - J_A - J_B).$$

La conservation des espèces A et B s'écrit au moyen de l'équation classique de continuité :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}.$$

Les lois sur les équilibres électrochimiques permettent de calculer les concentrations $C_H$, $C_{OH}$ et leurs gradients en fonction de $C_A$, $C_B$ et leurs gradients. On en déduit le champ électrique E et les flux $J_A$ et $J_B$. Les relations de continuité permettent alors de calculer numériquement les nouvelles valeurs de $C_A$ et $C_B$ au bout d'un temps $dt$. Finalement nous avons pu tracer les réseaux de courbes isochrones $C_A^t(x)$ et $C_B^t(x)$.

*Tous nos calculs font apparaître la formation spontanée de deux zones frontières, se déplaçant par translation aux vitesses* $U_A$, $U_B$ *et le développement d'une zone de surconcentration constante* $C_B^1$ *pour l'acide* HB, *telles que*

$$U_A = u_A E_{AB}, \qquad U_B = u_B E_B, \qquad |U_A| > |U_B| \qquad \text{et} \qquad C_B^1 = \frac{(u_B - u_A) E_{AB}}{u_B E_B - u_A E_{AB}} C_B^0,$$

$E_{AB}$ *et* $E_B$ *étant les champs électriques constants régnant respectivement dans la zone de mélange à concentrations constantes et dans la zone de surconcentration de l'espèce* B (voir *fig.* 1).

La concentration $C_B^1$ peut se retrouver par un simple bilan matière sur la zone fixe du tube délimitée par le palier de surconcentration à l'instant $t$. Entre $t-dt$ et $t$, pour $dt$

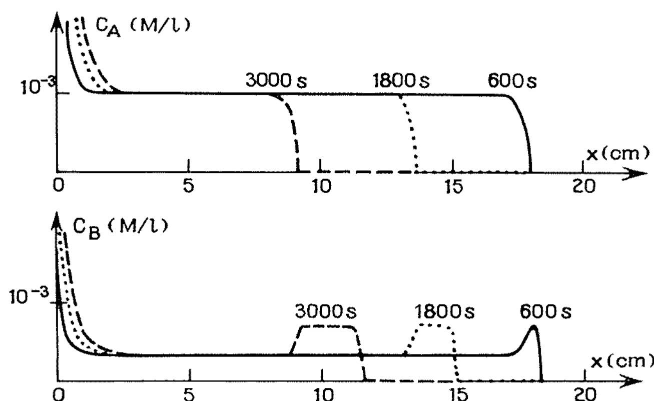



Fig. 1. — Courbes isochrones $C_A(x)$ et $C_B(x)$ $\delta = 2{,}55$ mA/cm², T = 25°C, HA = acide chlorhydrique $C_A^0 = 10^{-3}$ M/l, HB = acide picrique $C_B^0 = 3.10^{-4}$ M/l.

assez petit, les flux aux bornes de cette zone sont constants. En négligeant les termes de diffusion, ces flux s'écrivent

$$J_B = u_B C_B^0 E_{AB} \quad \text{flux sortant,}$$

$$J'_B = u_B C_B^1 E_B \quad \text{flux entrant.}$$

Cette zone s'est enrichie en espèce B durant ce laps de temps d'une quantité :

$$dq = (C_B^1 - C_B^0)(-u_A E_{AB})\, dt . S \quad \text{(S section du tube),}$$

$dq$ est égal à la somme des quantités entrées et sorties soit

$$(C_B^1 - C_B^0)(-u_A E_{AB})\, dt . S = (J_B - J'_B)\, dt . S,$$

ce qui donne immédiatement l'expression de $C_B^1$ ci-dessus.

Pour vérifier ce modèle nous avons mesuré les mobilités des deux zones frontières par la « méthode des sondes ». L'enregistrement de la tension entre deux couples de sondes $i$, $j$ et $k$, $l$ ($l > k > j > i$) soit $\Delta V^{ij}$ et $\Delta V^{kl}$ est réalisé au cours du temps à l'aide d'un voltmètre électronique à haute impédance ($10^{14}\ \Omega$). Les courbes obtenues peuvent prendre les deux allures suivantes (*fig.* 2) :

Constante jusqu'à ce que la première frontière ait atteint la sonde $i$, la différence de potentiel $\Delta V^{ij}$ croît ensuite linéairement car le mélange séparant les sondes ($i$) et ($j$) se trouve progressivement remplacé par de l'acide HB seul de concentration constante $C_B^1$. Si la deuxième zone frontière atteint la sonde ($i$) avant que la première n'ait dépassé la sonde ($j$) (cas 1), il y a alors un brusque accroissement de $\Delta V^{ij}$ car l'acide HB est remplacé par de l'eau pure. Si la première zone frontière atteint ($j$) avant que la seconde n'atteigne ($i$)

(cas 2), on observe alors un palier correspondant à la concentration $C_B^1$ jusqu'à ce que la deuxième zone frontière atteigne ( $i$), moment à partir duquel on observe le brusque accroissement relatif à l'eau.

Si on appelle $d_{ij}$ la distance entre les sondes $i$ et $j$ on a

$$E_{AB} = \frac{\Delta V_0^{ij}}{d_{ij}} = \frac{\Delta V_0^{kl}}{d_{kl}}, \qquad E_B = \frac{\Delta V_1^{kl}}{d_{kl}}.$$

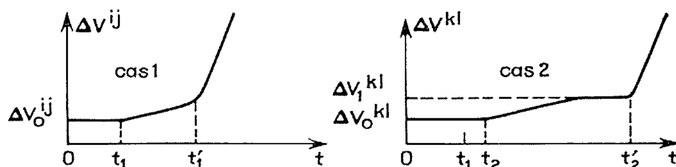



Fig. 2

Dès que la première frontière a dépassé la sonde ( $i$) pendant un temps $dt$, une colonne d'électrolyte de longueur $|U_A|\,dt$ dans laquelle régnait le champ $E_{AB}$ est remplacée par une colonne de même longueur dans laquelle règne le champ $E_B$, tel que

$$(E_B - E_{AB})\,|U_A|\,dt = d\Delta V_{ij}.$$

Les mobilités des deux frontières sont alors données par

$$|u_A| = \frac{d_{ik}}{(t_2 - t_1)\,E_{AB}}, \qquad |u_B| = \frac{d_{ik}}{(t'_2 - t'_1)\,E_B}.$$

Les expériences ont été réalisées sur plusieurs mélanges d'acide chlorhydrique et d'acide picrique pour des concentrations initiales $C_A^0$ et $C_B^0$ comprises entre $10^{-3}$ et $10^{-4}$ mole par litre et une densité de courant $\delta$ comprise entre 0,7 et 2,6 mA/cm$^2$. Suivant les conditions on se place dans le cas 1 ou dans le cas 2.

La mesure des mobilités des deux anions conduit alors à des valeurs correspondant à celles trouvées dans les tables à 1 % près environ.

En conclusion, *l'électrophorèse à courant constant de deux monoacides forts conduit à la formation spontanée de deux zones frontières se déplaçant à des vitesses proportionnelles aux mobilités des anions correspondants. Ce résultat s'étend naturellement au cas de deux bases fortes. La généralisation au cas de n acides dont certains seraient faibles est en cours d'étude. D'autres méthodes expérimentales (spectrophotométrie d'absorption par exemple) sont actuellement appliquées.*

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) J. Clerin, *Thèse*, Paris, 1945.
(2) J. Gilbert, *Thèse*, Paris, 1956.
(3) F. Lancelot, *Thèse*, Lyon, 1971.
(4) H. Londiche, *D. E. A.*, Grenoble, 1974.

*Groupe de Chimie physique des Solutions,*
*Centre de Chimie physique,*
*École nationale supérieure des Mines,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Modèle quasi-chimique d'adsorption d'un gaz sur une zéolithe.* Note (*) de MM. **Didier Bernache-Assollant** et **Gérard Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

L'adoption d'un modèle quasi-chimique à molécules localisées conduit à la détermination de l'isotherme d'adsorption d'un gaz sur une zéolithe. Le modèle permet également de calculer la répartition des molécules fixées dans le solide. Deux exemples d'application sont donnés.

Les principaux travaux théoriques permettant de déterminer les isothermes d'adsorption d'un gaz sur une zéolithe [(1), (2), (3)] supposent les molécules de gaz délocalisées dans le solide; de plus elles se répartissent au sein de cavités zéolithiques identiques. Cependant, s'il est logique d'admettre que ces cavités possèdent la même énergie lorsqu'elles sont toutes vides, il n'en est pas de même lorsqu'une adsorption s'est produite : en effet, les interactions des molécules de gaz adsorbées avec le solide conduisent à une modification de cette énergie et donc à une répartition des molécules entre les cavités. Cette répartition sera représentée par les variations avec $i$ du nombre $N_i$ de cavités contenant $i$ molécules de gaz A. De telles variations ont déjà été obtenues, mais par des voies différentes (3).

Pour entrer dans une cavité, une molécule de gaz doit d'abord s'adsorber à la surface externe de la zéolithe, sur des sites notés σ, suivant la réaction :



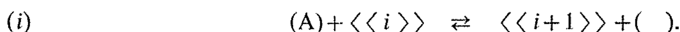
$$(E_1) \qquad [A]+\sigma \rightleftarrows A-\sigma.$$

Nous supposerons idéale la solution des espèces σ et A-σ en surface. La molécule adsorbée doit ensuite passer dans le canal conduisant à la cavité. Appelons (  ) un site de ces canaux, la réaction correspondante s'écrira



$$(E_2) \qquad A-\sigma+(\ ) \rightleftarrows (A)+\sigma.$$

La solution des espèces (  ) et (A) sera supposée idéale. Nous écrirons enfin les équilibres existant entre deux cavités voisines reliées par un canal sous la forme :



$$(i) \qquad (A)+\langle\langle i\rangle\rangle \rightleftarrows \langle\langle i+1\rangle\rangle+(\ ).$$

Le symbole $\langle\langle i\rangle\rangle$ désigne l'élément de structure représentatif d'une cavité contenant $i$ molécule de A, en solution avec les éléments du même type (4). La solution des $n_A+1$ espèces $\langle\langle i\rangle\rangle$ sera supposée idéale ($n_A$ désignant le nombre maximal de molécules A admises dans une cavité).

La loi d'action de masse appliquée aux différents équilibres nous donne les relations suivantes, où $x_\alpha$ désigne la fraction molaire de l'espèce α dans la solution correspondante :

$$\frac{x_{A-\sigma}}{x_\sigma} = P_A\, e^{-\Delta G^0_{E_1}/kT}, \qquad \frac{x_\sigma\, x_{(A)}}{x_{A-\sigma}\, x_{(\ )}} = e^{-\Delta G^0_{E_2}/kT} \qquad \text{et} \qquad \frac{x_{(\ )}\, x_{\langle\langle i+1\rangle\rangle}}{x_{(A)}\, x_{\langle\langle i\rangle\rangle}} = e^{-\Delta G^0_i/kT}.$$

La combinaison de ces relations conduit à l'égalité

$$x_{\langle\langle i+1\rangle\rangle} = x_{\langle\langle i\rangle\rangle}\, P_A\, e^{-(\Delta G^0_i + \Delta G^0_{E_1} + \Delta G^0_{E_2})/kT}$$

Nous calculerons $\Delta G_i^0$ au moyen des potentiels chimiques standards :

$$\Delta G_i^0 = \mu^0_{(\ )} - \mu^0_{(A)} + \mu^0_{\langle i+1\rangle} - \mu^0_{\langle i\rangle},$$

et nous allons chercher à évaluer cette expression en supposant qu'une cavité $i$ pure dans sa solution peut être elle-même assimilée à une solution idéale de $n_A$ sites localisés dans la cavité, notés $\{\ \}$, occupés ou non par des molécules de A. Dans le cadre de ce modèle à molécules localisées, nous obtiendrons

$$\mu^0_{\langle i\rangle} = i\,\mu_{\{A\}} + (n_A - i)\,\mu_{\{\ \}},$$

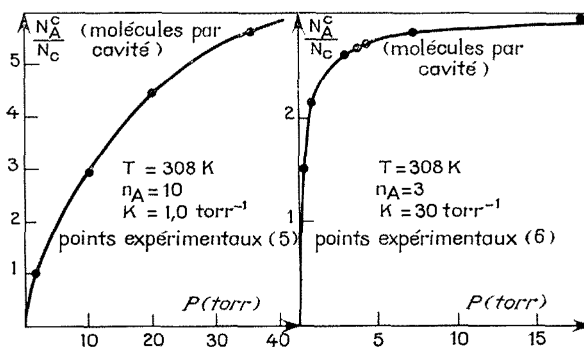



Fig. 1 Fig. 2

avec

$$\mu_{\{A\}} = \mu^0_{\{A\}} + k\mathrm{T}\ln\frac{i}{n_A} \qquad \text{et} \qquad \mu_{\{\ \}} = \mu^0_{\{\ \}} + k\mathrm{T}\ln\frac{n_A - i}{n_A}.$$

Compte tenu du fait que : $\mu^0_{(\ )} - \mu^0_{(A)} = -\Delta G^0_{E1} - \Delta G^0_{E2} - \mu^0_{[A]}$, l'expression de $\Delta G_i^0$ pourra s'écrire :

$$\Delta G_i^0 = -\Delta G^0_{E1} - \Delta G^0_{E2} - \mu^0_{[A]} + \mu^0_{\{A\}} - \mu^0_{\{\ \}} + k\mathrm{T}\ln\frac{(i+1)^{i+1}(n_A - i - 1)^{n_A - i - 1}}{i^i (n_A - i)^{n_A - i}}$$

Nous pouvons poser $\Delta G_I^0 = -\mu^0_{[A]} + \mu^0_{\{A\}} - \mu^0_{\{\ \}}$, quantité indépendante de $i$, et écrire

$$x_{\langle\langle i+1\rangle\rangle} = x_{\langle\langle i\rangle\rangle}\, p_A\, e^{-\Delta G_I^0/k\mathrm{T}}\, \frac{i^i . (n_A - i)^{n_A - i}}{(i+1)^{i+1}(n_A - i - 1)^{n_A - i - 1}}.$$

Par récurrence nous obtiendrons la relation

$$x_{\langle\langle i\rangle\rangle} = x_{\langle\langle 0\rangle\rangle}\, \mathrm{P}_A^i\, e^{-i(\Delta G_I^0/k\mathrm{T})}\, \frac{n_A^{n_A}}{i^i (n_A - i)^{n_A - i}}.$$

Sachant que $\sum_{i=0}^{n_A} x_{\langle\langle i\rangle\rangle} = 1$, nous pouvons exprimer $x_{\langle\langle i\rangle\rangle}$ en fonction de T, $\mathrm{P}_A$, $\Delta G_I^0$, $n_A$ et $i$ seulement.

Le nombre de molécules de A fixées sur toutes les cavités à l'équilibre est donné par

$$N_A^c = N_c \sum_{i=1}^{n_A} i\, x_{\langle\langle i \rangle\rangle},$$

expression dans laquelle $N_c$ représente le nombre total de cavités considérées par unité de masse de zéolithe.

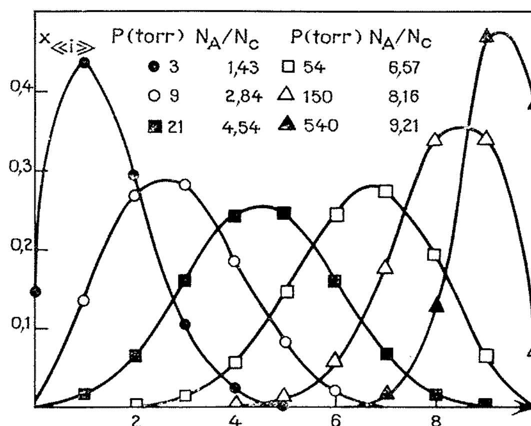



Fig. 3

En remplaçant $x_{\langle\langle i \rangle\rangle}$ par sa valeur, il vient

$$N_A^c = \frac{N_c \sum_{i=1}^{n_A} i\, P_A^i\, e^{-i(\Delta G_i^0/kT)} (n_A^{n_A}/i^i (n_A - i)^{n_A - i})}{1 + \sum_{i=1}^{n_A} P_A^i\, e^{-i(\Delta G_i^0/kT)} (n_A^{n_A}/i^i (n_A - i)^{n_A - i})}.$$

Si l'on néglige la fixation du gaz en surface et dans les canaux, cette relation représente l'équation de l'isotherme d'adsorption cherchée.

Quant à la répartition des molécules entre les cavités, on l'obtient pour une température T et une pression $P_A$ données avec l'égalité

$$N_i = N_c . x_{\langle\langle i \rangle\rangle},$$

soit

$$N_i = \frac{N_c P_A^i\, e^{-i(\Delta G_i^0/kT)} (n_A^{n_A}/i^i (n_A - i)^{n_A - i})}{1 + \sum_{1}^{n_A} P_A^i\, e^{-i(\Delta G_i^0/kT)} (n_A^{n_A}/i^i (n_A - i)^{n_A - i})}.$$

A faible pression, on peut supposer que les cavités ne peuvent contenir qu'une molécule au plus; dans ce cas, l'expression de notre isotherme rejoint celle de Langmuir :

$$\frac{N_A^c}{N_c} = \frac{KP}{1 + KP}.$$

La pente à l'origine de la courbe d'adsorption expérimentale permet donc de calculer le seul paramètre dont dépend notre expression théorique, à P, T et pour un gaz donné (donc à $n_A$ donné).

Nous avons tracé sur les figures 1 et 2 la courbe théorique d'adsorption sur la zéolithe 5 A du dioxyde de carbone et du butane. Les points expérimentaux déterminés par Ruthven (5) et Glessner (6) sont en bon accord avec la courbe théorique.

La figure (3) met en évidence la déformation avec la pression des courbes de répartition, dans le cas de la fixation de $CO_2$ sur la zéolithe 5 A.

Le modèle théorique avancé peut être développé en considérant que les solutions des différents éléments structuraux choisis ne sont plus idéales. Il est possible également de l'étendre au cas où les molécules au sein de chaque cavité sont totalement délocalisées, en considérant celle-ci comme une solution de gaz adsorbé et de squelette zéolithique.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) M. M. Dubinin, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 23, 1967, p. 487.
(2) D. M. Ruthven et K. F. Loughlin, *J. C. S. Faraday Trans.*, 68, 1972, p. 696.
(3) P. Brauer, A. A. Lopatkin et G. P. Stepanez, *Adv. Chem. Series*, 102, 1971, p. 97.
(4) J. Besson, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 937.
(5) D. M. Ruthven, K. F. Loughlin et K. A. Holborow, *Chem. Eng. Sci.*, 28, (3), 1973, p. 701.
(6) A. Glessner et A. L. Myers, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 65, (96), 1969, p. 73.

*Centre de Chimie physique,*
*École nationale supérieure des Mines,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CATALYSE. — *Sur une nouvelle combinaison définie entre les oxydes de tellure et de molybdène et son activité en catalyse d'oxydation du propène.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Robin**, **Yves Arnaud**, Mme **Jacqueline Guidot** et M. **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours de l'étude des oxydes mixtes Te—Mo—O en catalyse d'oxydation du propène, on a mis en évidence la présence d'un nouveau composé $Te_2MoO_7$ qui paraît être la phase active de ces catalyseurs très sélectifs (95 % en acroléine).

Les oxydes mixtes de tellure et de molybdène sont revendiqués comme catalyseurs d'oxydation sélective du propène en acroléine [(1), (2)]; associés à l'oxyde de fer, ce sont des catalyseurs d'ammoxydation sélective (3).

La préparation des mixtes Te—Mo—O a été faite en évaporant à sec une solution aqueuse d'acide tellurique $H_6TeO_6$ (« Merck ») et de molybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$,

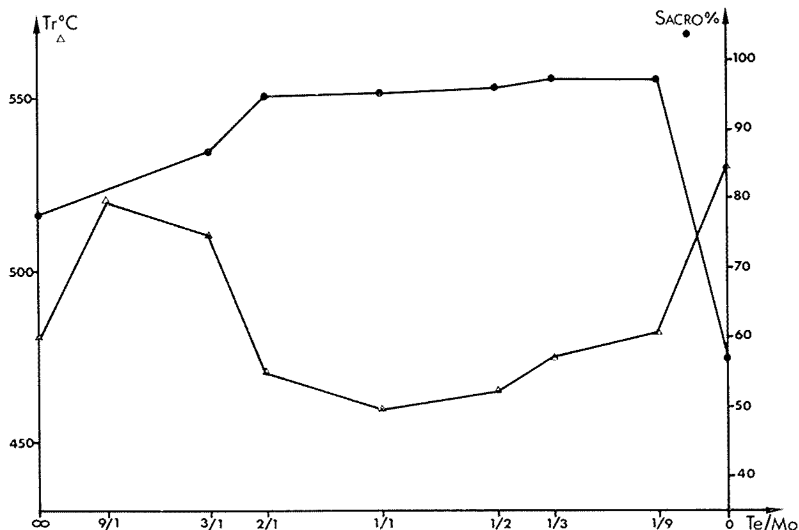



Fig. 1. — Activité et sélectivité des oxydes mixtes Te—Mo—O dans la catalyse d'oxydation du propène. Température $T_r$ seuil de réaction (△) et sélectivité S (●) en acroléine à la température $T_r$ en fonction de la composition.

4 $H_2O$ (« RP »); le solide blanc est séché sous vide à 200°C, puis chauffé sous air à 350°C (2 h) et à 500°C (18 h); la couleur finale est vert jaune. On a ainsi obtenu neuf échantillons incluant les oxydes purs et sept mixtes; les aires spécifiques sont comprises entre 1 et 2,5 $m^2.g^{-1}$.

Le test catalytique est fait dans un microréacteur chromatographique pulsé déjà décrit ailleurs (4) avec le mélange de réactifs $C_3H_6 : O_2 : N_2 = 1 : 1,8 : 7,2$ (en moles). L'activité est définie par la température $T_r$ à laquelle la conversion du propène injecté atteint 2 % par mètre carré de surface du catalyseur; la sélectivité en acroléine est donnée pour cette température (*fig.* 1). On constate que tous les oxydes mixtes sont plus sélectifs que les

oxydes purs parents, et que le rendement en acroléine est supérieur à 95 % dans l'intervalle de composition Te/Mo de 2/1 à 1/9. Cette sélectivité diminue peu quand la température s'élève au-dessus de $T_r$. On note que les oxydes les plus sélectifs sont aussi les plus actifs ($T_r \leqq 480°C$), avec un maximum peu net à la composition 1/1.

Les diagrammes de diffraction X en chambre de Guinier (Cu $K_\alpha$-40 kV-20 mA-12 h) de ces neuf catalyseurs montrent que les oxydes purs sont bien les composés $MoO_3$ et $TeO_2$ répertoriés au fichier ASTM, et que les oxydes mixtes présentent trois groupes de raies :

– les raies de $MoO_3$ d'intensité décroissante de Te/Mo : 1/9 à 1/1;
– les raies de $TeO_2$ d'intensité croissante de Te/Mo : 1/1 à 9/1;
– des raies non attribuables aux oxydes simples, entre les rapports Te/Mo : 1/9 et 9/1.

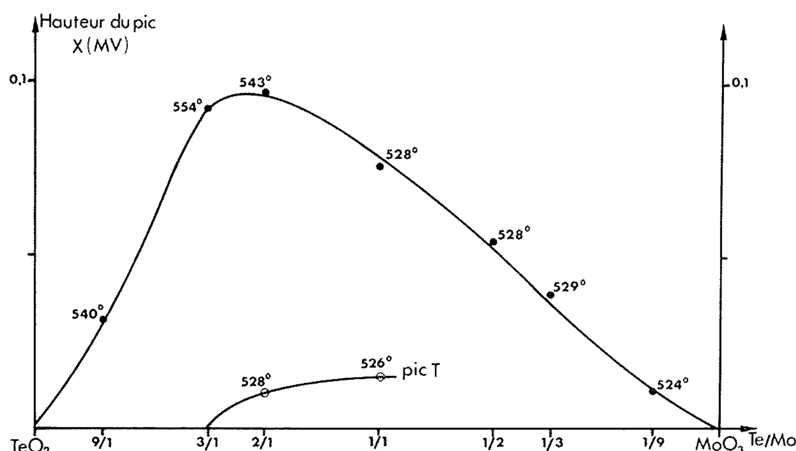



Fig. 2. — Hauteur du pic X en analyse thermique différentielle en fonction de la composition de l'oxyde mixte Te—Mo—O.

L'intensité de ces raies est maximale pour les rapports Te/Mo 1/1-2/1; il peut s'agir d'une phase nouvelle. Par contre, on n'a pas trouvé de solution solide, contrairement aux indications de T. V. Andruchkevitch et coll. (5) : le déplacement des raies de $MoO_3$ dans les mixtes est très inférieur à l'erreur de mesure (1/1 000).

La microanalyse thermique différentielle (appareil M 3 « Bureau de Liaison ») en montée de température (15°/mn) donne cinq pics endothermiques d'importance variable avec le rapport Te/Mo, et que l'on a pu partiellement identifier grâce aux résultats de l'analyse radiocristallographique :

– fusion de $TeO_2$ pour Te/Mo : 1/0 à 9/1 (litt : F 733°C);
– fusion de $MoO_3$ pour Te/Mo : 0/1 à 1/2 (litt : F 795°C);
– fusion de la phase X pour Te/Mo : 9/1 à 1/9 (540-524°C);
– transformation T (épaulement sur le pic X);
– transformation E (très faible) pour Te/Mo : 1/2-1/3 (448-455°C).

Lors du refroidissement, à la même vitesse (15°/mn), on n'observe que les pics correspondant à la solidification de $TeO_2$ et $MoO_3$ mais fortement décalés vers les basses températures par la surfusion. Le pic X a disparu, et le composé X n'est plus visible par diffraction dans le solide vitreux final.

Cependant, un refroidissement beaucoup plus lent (3°/h) permet de cristalliser ce composé. L'intensité du pic X est maximale pour le rapport Te/Mo : 2/1 (F 543°C), qui correspond aussi à la plus forte intensité des raies de diffraction. On peut donc identifier X à un oxyde de formule $Te_2MoO_x$ (*fig.* 2).

La synthèse de ce composé par fusion du mélange $2\,TeO_2 + MoO_3$ et refroidissement très lent a été réalisée sans aucune perte de masse; sa composition est donc $Te_2MoO_7$. Les raies de diffraction de cette phase ne comportent plus celles de $TeO_2$ ou $MoO_3$. Elle est très sélective en catalyse (94,5 % en acroléine).

Enfin, l'examen des divers échantillons au microscope électronique permet de reconnaître aisément par leur faciès les grains de $MoO_3$ (fibres), ceux de $TeO_2$ (grains arrondis) et ceux de $TeMoO_7$ sur lesquels on a pu faire des diagrammes de diffraction électronique.

*En conclusion*, il semble que la phase active et sélective des catalyseurs mixtes Te – Mo – O d'oxydation du propène s'identifie à un composé défini de formule $Te_2MoO_7$ (F 543°C) qui ne paraît pas avoir été signalé jusqu'ici dans la littérature.

Une détermination complète de la structure de cet oxyde par radiocristallographie sur un monocristal est en cours.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) SHELL, Brevet français 1 342 963, 1963 et Brevet belge 623 610, 1963.
(2) S .N. P. A., Neth. appl., 6, 511 989, 1966.
(3) S. N. P. A., Brevet français 1 563 988, 1969 et Addn 2 036 077, 1970.
(4) J. E. GERMAIN et R. PEREZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 4683.
(5) T. V. ANDRUCHKEVITCH, G. K. BORESKOV, L. L. KUZNETCHOVA, L. M. PLIASOVA, YU N. TIURIN et YU M. CHEKOTCHIHIN, *Kin. i Kat.*, 15, 1974, p. 424.

*Laboratoire de Catalyse organique,*
*École supérieure de Chimie industrielle*
*de Lyon,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Rayon d'un anion complexe fortement chargé dissous dans différents milieux électrolytiques.* Note (*) de M^mes^ **Anne-Marie Baticle, Jeannine de Mende,** MM. **Francisco Sanchez, Jean-Lou Sculfort** et **Pierre Vennereau**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des coefficients de diffusion des anions dodécatungstosiliciques et de la viscosité du milieu électrolytique dans lequel ils diffusent a permis de montrer que l'état d'hydratation de ces anions reste indépendant du milieu support au sein duquel ils se déplacent. Ces anions peuvent être classés dans la catégorie des ions déstructurant le solvant.

Des travaux de cinétique électrochimique [([1]), ([2])] nous ont amenés à mesurer les coefficients de diffusion de l'anion dodécatungstosilicique, noté $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$, et la viscosité des solutions dans lesquelles il diffusait. Nous avons cherché à utiliser ces résultats pour mieux définir le comportement de cet anion en solution aqueuse.

La concentration de l'anion a été prise égale à $\gamma = 5.10^{-3}$ M. Les paramètres expérimentaux ont été la nature et le pH du milieu électrolyte support pourvu que ce dernier reste compatible avec le domaine de stabilité des espèces réagissantes (pH < 4). Les milieux électrolytiques ont été ainsi constitués d'acides, ou de mélanges d'acides et de sels, de composition variable mais de molarité totale M constante. Les solutions utilisées sont reportées sur la figure 2.

Dans chacune de ces solutions, le coefficient de diffusion (D) de l'anion dodécatungstosilicique a été obtenu à l'aide de la méthode optique utilisant le dispositif de Philpot-Svensson ([3]); cette méthode est très précise et elle ne nécessite l'intervention d'aucune électrode.

Les coefficients de viscosité ont été mesurés en présence ($\eta$) ou en absence ($\eta_0$) des anions $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$ à l'aide d'un viscosimètre de type « Ostwald ».

Les résultats de ces deux séries d'expériences sont reportés sur les figures (1 *a*) et (1 *b*); ils ont été obtenus pour une température T = 25 ± 0,1°C. En utilisant ces valeurs, les rayons apparents de l'anion considéré en solution ont été calculés de deux façons :

— La formule d'Einstein donne le rayon « hydrodynamique » $r_h$ :

$$r_h = \left\{ \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \frac{1}{33.10^{-1} \pi \gamma N} \right\}^{1/3}, \tag{1}$$

où N est le nombre d'Avogadro, si $r_h$ est calculé en centimètres et $\gamma$ en mol.cm$^{-3}$;

— La formule de Stokes-Einstein donne le rayon « de Stokes » $r_s$ :

$$r_s = \frac{k\mathrm{T}}{6 \pi \eta_0 \mathrm{D}}, \tag{2}$$

où $k$ est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Plusieurs constatations peuvent être faites à partir des résultats bruts, valeurs des coefficients de diffusion et de viscosité, et de l'examen des rayons calculés par chacune des deux méthodes précédentes :

COEFFICIENTS DE DIFFUSION. — Les coefficients de diffusion dans les milieux acides s'échelonnent de 4 à $4{,}8.10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$; ils sont très proches de ceux que nous avons pu trouver par d'autres méthodes ([4]); néanmoins, ils semblent légèrement plus élevés que ceux trouvés dans la littérature [([5]), ([6])] mais restent du même ordre de grandeur.

En milieu acide sulfurique, quand la molarité décroit, les coefficients de diffusion mesurés croissent. Dans chaque milieu, au fur et à mesure de l'introduction des cations nécessaires

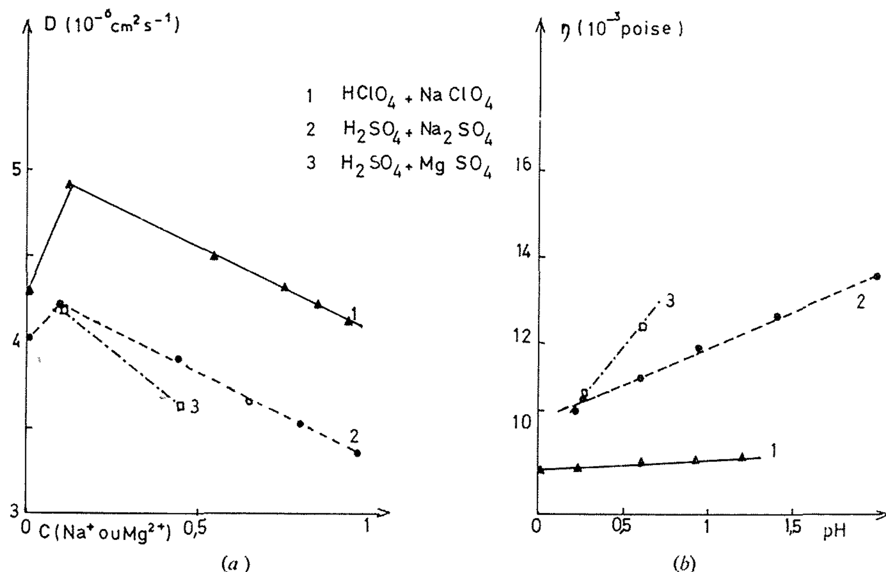



Fig. 1

à la variation de pH, ces coefficients de diffusion décroissent. La viscosité des milieux varie en sens inverse, ce qui reste conforme à la théorie.

Les valeurs des coefficients de diffusion obtenues en présence de cations $Na^+$ ou $Mg^{2+}$ extrapolées à concentration nulle de ces cations, sont différentes des valeurs mesurées en leur absence. Ceci est en accord avec les propriétés thermodynamiques des solutions.

COEFFICIENTS DE VISCOSITÉ. — La viscosité des solutions croît sensiblement linéairement avec le pH des solutions. L'introduction des anions dodécatungstosiliciques diminue la fluidité du milieu dans des proportions relativement faibles. C'est pourquoi les erreurs expérimentales sont importantes pour la détermination de la différence $(\eta-\eta_0)$ bien que chacune de ces quantités soit mesurée avec une grande précision.

Le milieu contenant des cations $Mg^{2+}$ est beaucoup plus visqueux que ceux contenant des cations $Na^+$. De même, la présence d'anions $ClO_4^-$ en remplacement des anions $HSO_4^-$ ou $SO_4^{2-}$ fluidifie de façon importante la solution ([11]); ceci reste conforme à l'influence que peuvent avoir ces ions sur la structure des solutions les contenant.

RAYONS DE « STOKES ». — Les valeurs de $r_s$ calculées sont très proches les unes des autres; elles évoluent autour d'une moyenne $r_s = 5$ Å, les écarts ne dépassant jamais 0,2 Å (*fig.* 2). Cette valeur moyenne est inférieure au rayon cristallin de l'anion qui est de l'ordre de $r_c = 6$ Å ([7]). Cette valeur prouve que la loi de Stokes-Einstein reste applicable dans le cas de ces anions.

RAYONS « HYDRODYNAMIQUES ». — Les rayons hydrodynamiques ont été calculés; la valeur moyenne s'établit à $r_h = 6$ Å; les écarts expérimentaux sont plus importants car ils atteignent 0,5 Å (*fig.* 2). Ceci est du essentiellement à la détermination de la différence $(\eta - \eta_0)$.

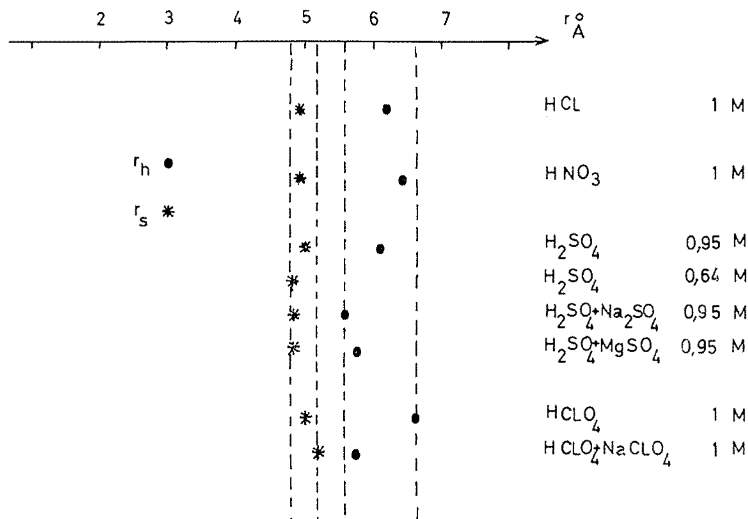



Fig. 2

L'ordre de grandeur du rayon hydrodynamique $r_h$ est le même que celui du rayon cristallin $r_c$. Il est donc possible de conclure que dans les milieux considérés, la structure de l'anion est conservée et que l'anion reste sphérique en solution ([7]). D'autre part, on observe une différence notable entre $r_s$ et $r_h$, que d'autres auteurs ont obtenue par ailleurs ([8]) et qui est directement liée à la méthode de calcul utilisée.

— La comparaison des rayons de Stokes et du rayon cristallin permet de juger de l'état d'hydratation de l'ion. Si l'on considère la classification de Darmois ([9]), comme $r_s$ reste inférieur à $r_c$ en tous milieux, nous pouvons dire que :

— D'une part, l'état d'hydratation de l'ion n'est pas modifié lorsque l'ion change la nature et le pH de l'électrolyte support;

— D'autre part, cet ion n'est pas hydraté en solution, ou ce qui revient au même, cet ion possède vis-à-vis de l'eau une propriété destructurante analogue à celle des anions $ClO_4^-$ ou $NO_3^-$ en solution aqueuse ([11]).

Il nous est en outre apparu utile de comparer les concepts de différents auteurs [([10]), ([11]), ([12])] permettant d'aboutir à la notion d'hydratation d'un ion en solution. Les classi-

fications des ions qui en découlent rejoignent celle que nous avons utilisée ce qui nous permet de penser que l'interaction ion-solvant, et donc la chaleur d'hydratation de l'anion dodécatungstosilicique, est faible dans les milieux choisis.

(*) Séance du 27 janvier 1975.


(1) A. M. Baticle, A. Mercier, F. Perdu, J.-L. Sculfort et P. Vennereau, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 547.

(2) A. M. Baticle, R. Rudelle, J.-L. Sculfort et P. Vennereau, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 679.

(3) A.-M. Baticle, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 1964, p. 13.

(4) A.-M. Baticle, F. Perdu et P. Vennereau, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 901.

(5) L. C. W. Baker et M. T. Pope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4176.

(6) G. M. Varga, *Thèse*, Georgetown University, 1967, Chemistry (Inorganic) n° 68-12, p. 813, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan.

(7) P. Souchay, *Polyanions et Polycations*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(8) T. Kurucsev, A. M. Sargesov et B. O. West, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1567.

(9) E. Darmois et G. Darmois, *Electrochimie théorique*, Masson, Paris, 1960.

(10) O. Ya Samoilov, Consultants Bureau, New York 1965.

(11) J. Lee Kawanau, *Water and Solute-Water Interactions*, Holden Day Inc., London, 1964.

(12) T. Poltoratskii, *Russian J. Phys. Chem.*, 47, 1973, p. 2253.



*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
*Centre d'Électrophorèse du C. N. R. S.,*
*1, place Aristide-Briand,*
*92190 Bellevue.*

F. S. :
*Département de Chimie Physique,*
*Faculté des Sciences*
*de l'Université de Séville,*
*Espagne.*

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions par le mercure en chimie organique.*

Note (*) de MM. **Jean Sarrazin** et **André Tallec**, présentée par M. Gaston Charlot.

Un grand nombre de composés organiques (Ox) peuvent être réduits par le mercure, en présence d'anions ($Z^{n-}$) dont les sels mercureux sont insolubles. La réaction s'effectue en court-circuitant les deux électrodes de la pile à compartiments séparés : (Hg, $Z^{n-}$ || Ox, Hg). Par comparaison du polarogramme de Ox (sur mercure) et de la courbe d'oxydation du mercure en présence de $Z^{n-}$, il est possible de choisir l'anion et les conditions expérimentales en vue d'effectuer des hydrogénations sélectives. Dans le cas particulier où $Z^{n-}$ est un halogénure ($Cl^-$, $Br^-$, $I^-$), la réduction peut être simplement effectuée par agitation d'une solution de (Ox) et $Z^{n-}$ avec du mercure.

Les réductions chimiques et électrochimiques des composés organiques conduisent souvent à des résultats différents. Lorsque plusieurs produits d'hydrogénation sont possibles, il est difficile de prévoir quel sera le bilan de la réduction chimique et, par suite, de proposer une méthode sélective [1].

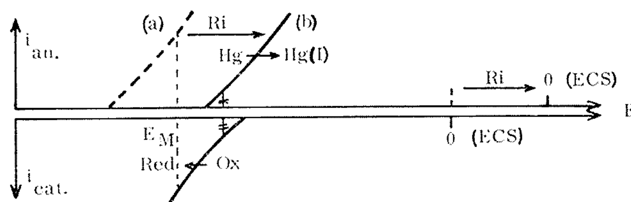


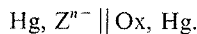

Fig. 1. — Position des courbes de polarisation :
(*a*) avant court-circuit - - - -; (*b*) lorsque la pile débite ———.

Au contraire, l'étude des conditions de la réduction électrochimique, la détermination du nombre et de la nature des stades d'hydrogénation observables, s'effectuent plus facilement, notamment par polarographie; mais la mise en œuvre d'électrolyses préparatives nécessite l'utilisation d'un matériel relativement onéreux (potentiostat ou ampérostat).

C'est sans doute pourquoi la littérature mentionne quelques essais de mise au point de techniques de réduction dont les résultats soient prévisibles à l'aide des courbes intensité-potentiel; ainsi, Breant et Merlin [2] étudient l'utilisation d'amalgames liquides, tandis que Heyrovsky et Vavricka [3] réduisent l'hydrazobenzène par le mercure en présence d'ions iodures.

Nous avons repris en partie ces méthodes, en nous proposant de réaliser, dans une pile électrochimique, des réductions par le mercure, sur électrode de mercure.

I. Principe. — La pile utilisée est à compartiments séparés et correspond au schéma



$$\mathrm{Hg},\ Z^{n-}\ \|\ \mathrm{Ox},\ \mathrm{Hg}.$$

$Z^{n-}$ est un anion dont le sel mercureux est peu soluble, Ox un composé organique dissous dans un électrolyte-support convenable.

Lorsque les deux électrodes sont court-circuitées, la pile débite si l'oxydation du mercure (courbes anodiques de la figure 1) et la réduction de Ox sur électrode de mercure (courbe cathodique de la figure 1) s'effectuent dans un même domaine de potentiel.

1. *Études préliminaires. — Pouvoir réducteur du mercure* : l'oxydation électrochimique du mercure conduisant aux ions $Hg_2^{2+}$, la présence, en solution, d'anions correspondant à des sels mercureux peu solubles, augmente le pouvoir réducteur du mercure. Il en résulte (*fig.* 2) un déplacement de la courbe anodique vers des potentiels d'autant plus négatifs que le sel envisagé est moins soluble. La position des courbes dépend également de la concentration en anion; la valeur choisie est suffisamment grande (par rapport à celle de la substance organique à réduire) pour que sa variation en cours d'expérience soit négligeable.

L'utilisation des ions $Cl^-$, $Br^-$ et $I^-$ (dont l'influence est pratiquement indépendante du pH du milieu), et des ions $CN^-$ et $S^{2-}$ (utilisables uniquement en milieu basique) permet ainsi de faire varier le potentiel d'oxydation du mercure de +0,4 V à −1 V ECS environ. Signalons qu'il peut apparaître des phénomènes d'inhibition dus à la formation d'un film de sel mercureux ([4]); par ailleurs, dans le cas des ions $I^-$, $CN^-$ et $S^{2-}$, le sel formé à l'électrode se dismute en mercure et complexe mercurique ([5]).

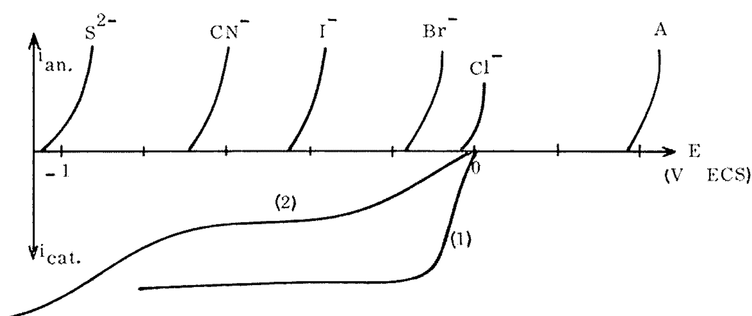



Fig. 2

*Courbes anodiques :* oxydation du mercure en présence de différents anions à la concentration 0,5 M; A : courbe en milieu $H_2SO_4$ N+éthanol 1/1.

*Courbes cathodiques :* polarogrammes, à la concentration $5.10^{-4}$M dans $H_2SO_4$ N+éthanol 1/1, de l'azobenzène (1) et de l'acide dibromoacétique (2).

*Composés organiques étudiés :* le composé organique Ox doit être réductible, sur mercure, à un potentiel supérieur à −1 V ECS (cf. *fig.* 2). Les potentiels de demi-vague variant très fréquemment en fonction du pH, il est nécessaire d'utiliser un électrolyte-support qui fixe l'acidité du milieu; par ailleurs, la présence d'un solvant organique est indispensable pour assurer une solubilité suffisante du produit de départ. Les deux milieux suivants ont été utilisés :

(A) : $H_2SO_4$ N+éthanol 1/1; (B) : tampon acétique 0,5 M+éthanol 1/1.

Nous avons indiqué dans le tableau le potentiel de demi-vague des composés étudiés. Cette liste n'est évidemment pas exhaustive : nous avons choisi quelques substances dont l'étude électrochimique avait déjà été effectuée au laboratoire.

2. *Mise en œuvre de la méthode.* — La cellule utilisée a été décrite par Moinet et Peltier ([6]); nous avons seulement soudé, dans le compartiment supérieur, une couronne, de 0,5 cm de largeur, destinée à recevoir l'anode de mercure. Le compartiment inférieur contient environ 150 $cm^3$ d'une solution $10^{-2}$ M de la substance organique dans l'électrolyte A

TABLEAU

| Composé étudié | | | Réaction effectuée | |
|---|---|---|---|---|
| Ox | Électrolyte-support | $E_{1/2}$ (V ECS) | Anion (M) | Produit obtenu |
| Nitrosobenzène | A | +0,27 | $Cl^-$ 0,5 | Azoxybenzène |
| Azobenzène | A | −0,02 | $Cl^-$ 0,5 ou $I^-$ 0,5 | Benzidine |
| *p*-dinitrobenzène | A | −0,07 | $Br^-$ 0,5 | *p*-hydroxylamino nitrobenzène |
| *o*-dinitrobenzène | A | −0,10 | $Br^-$ 0,5 | *o*-hydroxylamino nitrobenzène |
| Acide dibromoacétique | A | −0,12 | $Br^-$ 1 | Acide monobromo-acétique |
| Nitro-2 méthoxy-4′ azobenzène | B | −0,21 | $I^-$ 0,1 | (méthoxy-4′phényl)-2 benzotriazole N-oxyde |
| Azobenzène | B | −0,23 | $I^-$ 0,1 | Hydrazobenzène |
| Nitrobenzène | A | −0,28 | $I^-$ 0,5 | Phénylhydroxylamine |
| Acide phénylglyoxylique | A | −0,46 | $S^{2-}$ 0,5 | Acide mandélique |
| Acide monobromo-acétique | A | −0,90 | $S^{2-}$ 0,5 | Acide acétique |

ou B, désaérée par barbotage d'azote, et une nappe de mercure de 33 $cm^2$ de surface. Les deux électrodes sont court-circuitées par un conducteur extérieur.

Le choix de l'anion résulte de la comparaison du polarogramme de Ox et des courbes anodiques de la figure 2, comme le montrent les deux exemples suivants :

— Un composé comme l'azobenzène, qui ne présente qu'une vague polarographique dans le milieu A, peut être réduit en benzidine en présence de n'importe lequel des anions considérés. Alors que la vitesse de réaction sera pratiquement la même avec $I^-$, $CN^-$ ou $S^{2-}$ (potentiel de travail correspondant au palier de diffusion), elle sera plus faible dans le cas de $Br^-$ ou $Cl^-$;

— Par contre, sur le polarogramme de l'acide dibromoacétique, enregistré dans le même milieu, il apparaît deux vagues de réduction successives à 2 F par mole. La nature du produit final dépend alors du choix de l'anion : l'utilisation de $Br^-$ ou $S^{2-}$ permet respectivement l'obtention de l'acide monobromoacétique ou de l'acide acétique.

II. Résultats expérimentaux. — Les différentes réductions que nous avons réalisées, à titre d'exemples, sont indiquées dans le tableau. La durée de réaction varie de quelques heures à une journée.

Les avantages de la méthode sont les suivants :

(1) Un choix convenable de l'anion permet d'effectuer des hydrogénations sélectives (on notera, en particulier, la possibilité de réduction d'un dinitrobenzène en nitrophényl-hydroxylamine); les rendements sont pratiquement quantitatifs;

(2) Les électrons étant transmis par la cathode, le produit final est obtenu à l'état pur (sauf réaction secondaire) et n'est pas souillé par les composés d'oxydation du mercure;

(3) Il est possible de suivre le cours de la réaction par l'introduction en série d'un ampèremètre ou d'un coulomètre, ou encore par toute méthode annexe telle qu'un montage polarographique indépendant;

(4) Le milieu dans lequel s'effectue la réduction peut être différent de celui qui contient le réducteur (exemple : réduction par Hg, en présence de sulfures, d'un composé organique dissous dans un milieu acide (*cf.* tableau).

Le principal inconvénient est la durée de la réaction : du fait de la chute ohmique (Ri) à l'intérieur de la cellule, l'intensité est inférieure à celle qui correspondrait au potentiel mixte $E_M$ (cf. *fig.* 1). Schématiquement, tout se passe comme si la courbe anodique était déplacée vers les potentiels positifs; on peut le vérifier en plaçant, dans chacun des compartiments, une électrode de référence (ECS); lorsque la pile débite, il existe entre ces deux électrodes une d. d. p. qui peut atteindre 0,4 V en début d'expérience.

Sous réserve de perdre les avantages 2, 3 et 4, il est possible, dans le cas particulier des réactions s'effectuant en présence d'halogénures, de remédier à cet inconvénient en utilisant une pile sans jonction : le sel minéral et le composé organique sont dissous dans le même milieu (A ou B), et la solution est simplement agitée avec du mercure, qui sert à la fois d'électrode et de réducteur.

Les substances organiques que nous avons étudiées n'étant facilement réduites sur mercure qu'en milieu acide, un tel procédé n'est pas envisageable avec les ions $CN^-$ et $S^{2-}$.

CONCLUSION. — La méthode que nous proposons (pile à deux compartiments) est susceptible de généralisation à l'emploi d'autres réducteurs : *a priori*, peut être utilisée comme anode, toute électrode (quel qu'en soit le type) dont le potentiel peut être rendu suffisamment négatif. Les plus intéressantes semblent être les électrodes métalliques (éventuellement impures); avec des anodes de fer et de zinc, nous avons ainsi réduit le nitrobenzène, respectivement en phénylhydroxylamine et en aniline.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) A. TALLEC, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 67.
(2) M. BREANT et J. C. MERLIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2225.
(3) M. HEYROVSKY et S. VAVRICKA, *J. Electroanal. Chem.*, 23, 1969, p. 15.
(4) A. A. VLCEK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 19, 1954, p. 221.
(5) G. CHARLOT, *Les réactions chimiques en solution*, Masson, Paris, 1969, p. 307.
(6) C. MOINET et D. PELTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 690.

*Laboratoire d'Électrochimie,*
*Université de Rennes,*
B. P. n° 25 A,
*Rennes Cedex* 35031.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Détermination de la courbe d'élution d'une bande large de soluté en chromatographie isotherme.* Note (*) de MM. **Pierre Le Parlouer**, **Bernard Boinon** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Gaston Charlot.

La propagation d'une bande large de soluté est peu habituelle, car elle provoque une efficacité réduite de la séparation. Dans certains cas, il est nécessaire de la considérer, et son étude est bien moins simple que celle d'une bande étroite. Nous avons considéré une bande large de concentration en soluté constante. La théorie de la propagation a été élaborée en faisant l'analogie avec les phénomènes de diffusion régis par la loi de Fick en régime transitoire. Les courbes théoriques obtenues sont gaussiennes; les courbes expérimentales sont représentatives de fonction de Poisson, et se rapprochent de la forme gaussienne lorsque le temps de rétention s'élève. Cependant, il y a une bonne concordance entre les courbes théoriques et expérimentales pour le sommet du pic et pour la largeur du pic à mi-hauteur.

L'étude de l'injection de bandes larges gazeuses, en chromatographie en phase vapeur, a été conduite en utilisant le phénomène de la diffusion [(1), (2)]. Le gaz injecté est assimilé à une tranche d'épaisseur $2h$, contenue entre deux échantillons solides. La réalisation de cette opération demande l'utilisation d'une colonne d'injection en amont de la colonne d'analyse.

DIFFUSION GAZEUSE DANS LA PHASE STATIONNAIRE. — Plusieurs hypothèses simplificatrices sont faites. La diffusion n'a lieu que dans une seule direction. Le coefficient de diffusion D est constant.

Le flux de molécules gazeuses diffusant dans la phase stationnaire est proportionnel au gradient de leur concentration.

$$\text{J} = -\text{D}\frac{dc}{dx}, \qquad (1)$$

D = coefficient de diffusion.

La quantité de matière accumulée dans un petit volume limité par les plans P et P′ d'abscisses $x$ et $x+dx$, pendant un temps $dt$, est égale à

$$[\text{J}(x)-\text{J}(x+dx)]\,dt$$

ou, d'après la formule des accroissements finis :

$$-\frac{\partial \text{J}}{\partial x}dx\,dt.$$

Cette quantité est égale à la variation du nombre de molécules dans le volume $dx$, soit $dc.dx$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial \text{J}}{\partial x}. \qquad (2)$$

En combinant avec (1), on obtient l'équation de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathrm{D}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{3}$$

La solution cherchée étant symétrique par rapport au plan $x = 0$, la fonction doit être de la forme [(3), (4)] :

$$c = \mathrm{A}\, t^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4\,\mathrm{D}t}\right). \tag{4}$$

Si M est la quantité de matière diffusante, par unité de surface, située initialement dans le plan $x = 0$ :

$$\mathrm{M} = \int_{-\infty}^{+\infty} c\,.\,dx. \tag{5}$$

La combinaison de (4) et (5) donne, tout en remarquant que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v^2}\,dv = \sqrt{\pi},$$

$$c(x,\,t) = \frac{\mathrm{M}}{2\sqrt{\pi\,\mathrm{D}t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\,\mathrm{D}t}\right). \tag{6}$$

Ce cas, où toute la matière diffusante M est située dans le plan $x = 0$ au temps $t = 0$, peut être étendu au cas d'une bande large de matière diffusante, égale à $2\,h$ :

$$t = 0 \quad \begin{cases} c = 0 & \text{pour} \quad x < -h \quad \text{et} \quad x > h, \\ c = c_0 & \text{pour} \quad -h < x < h. \end{cases}$$

Considérons une tranche cylindrique d'épaisseur $d\xi$ et de section unité. A l'origine se trouve la quantité de matière : $c_0\, d\xi$, et à $t$, à une distance $\xi$ : $dc\,(x,\,t)$, soit d'après (6) :

$$dc = \frac{c_0\, d\xi}{2\sqrt{\pi\,\mathrm{D}t}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\,\mathrm{D}t}\right). \tag{7}$$

L'intégration conduit à la fonction

$$c(x,\,t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{(x-h)/2\sqrt{\mathrm{D}t}}^{(x+h)/2\sqrt{\mathrm{D}t}} \exp(-v^2)\,dv, \tag{8}$$

avec $v = \xi/2\sqrt{\mathrm{D}t}$, et en posant

$$\Theta(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-v^2)\,dv,$$

$\Theta\,(y)$ étant la fonction erreur, il vient :

$$c(x,\,t) = \frac{c_0}{2}\left[\Theta\left(\frac{h-x}{2\sqrt{\mathrm{D}t}}\right) + \Theta\left(\frac{h+x}{2\sqrt{\mathrm{D}t}}\right)\right]. \tag{9}$$

Les tracés correspondants sont des courbes de Gauss. Dans le plan $x = 0$, la fonction peut s'écrire :

$$C(0, t) = C_0 \Theta\left(\frac{h}{2\sqrt{Dt}}\right); \tag{10}$$

$C(0, t)$ correspond à la hauteur maximale du pic, à un temps $t$, et $C_0$ au temps $t = 0$.

A mi-hauteur du pic, on peut écrire

$$\frac{C(x, t)}{C(0, t)} = \frac{1}{2}$$

ce qui, en tenant compte de (9) et (10) donne

$$\Theta\left(\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}\right) - \Theta\left(\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}\right) = \Theta\left(\frac{h}{2\sqrt{Dt}}\right), \tag{11}$$

$x$ étant ici équivalent à la demi-largeur à mi-hauteur du pic.

Calcul de $h$. — La longueur de la bande gazeuse $2h$ est proportionnelle à la masse de solvant $m$ contenue dans la colonne d'injection.

Le temps de rétention du gaz est proportionnel à la masse $(M+m)$ de solvant, M étant la masse de solvant contenue dans la colonne d'analyse.

Il en résulte :

$$\frac{2h}{tr} = \frac{m}{M+m}$$

$h$ étant assimilé à un temps.

Calcul de D. — La fonction erreur $\Theta(y)$ peut être développée en série, qui est convergente quel que soit $y$ :

$$\Theta(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[y - \frac{y^3}{1!3} + \frac{y^5}{2!5} - \ldots + (-1)^n \frac{y^{2n+1}}{n!(2n+1)} + \ldots\right]. \tag{12}$$

L'application de cette relation à l'équation (10), pour deux temps $t_1$ et $t_2$, permet de caclculer D.

Calcul de $C_0$. — De même l'utilisation de (12) combinée avec (10) permet le calcul de $C_0$.

Calcul de la demi-largeur a mi-hauteur. — L'application de (12) à l'équation (11) conduit au calcul de la demi-largeur à mi-hauteur.

Partie expérimentale. — Les conditions opératoires choisies sont :

- Colonne : acier inox – longueur variable (2 m; 1 m; 0,5 m);
  diamètre intérieur (4 mm).
- Colonne d'injection : acier inox – longueur (0,30 m); diamètre intérieur (2 mm).
- Support : « Gas Chrom R » 80-100 Mesh.

- Solvant : squalane : 20 % pondéral du support.
- Gaz vecteur utilisé : hydrogène.
- Température d'élution : 20°C.

L'hydrocarbure élué est le butane.

Le chromatographe modèle $F_7$ de « Perkin-Elmer » avec catharomètres est utilisé.

Le débit du gaz vecteur est mesuré à la sortie de la colonne avec un débit-mètre à bulle de savon.

La pression du butane est choisie égale à la pression du gaz vecteur.

Les mesures ont été effectuées avec trois longueurs de colonne, le débit étant maintenu constant.

Résultat concernant la hauteur et la largeur à mi-hauteur du pic

| $L_{colonne}$ (*m*) | $P_e = P_{butane}$ (atm) | tr (s) | $C_{(0,t)}$ | $x_{theor}$ (cm) | $x_{exper}$ (cm) | Précision (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,50 | 1,42 | 72,5 | 27 200 | 1,55 | 2 | 23 |
| 1 | 1,24 | 144,8 | 20 550 | 2 | 2,40 | 15 |
| 2 | 1,08 | 287,4 | 15 700 | 2,65 | 3 | 11 |

Pour les calculs de $C_0$, D et $x$, les trois premiers termes de la série ont été utilisés.

Pour conclure, on a constaté que l'équation proposée représente bien le phénomène de la propagation d'un soluté injecté selon une bande large. La hauteur et la longueur à mi-hauteur du pic sorti de la colonne correspondent bien aux valeurs théoriques calculées. Cette concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées existe pour les courbes gaussiennes, et aussi pour les courbes représentatives de la fonction de Poisson.

(*) Séance du 10 mars 1975.

(1) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides* (*Bibliothèque des Sciences et Techniques nucléaires*, Presses Universitaires de France, 1, 1966, p. 140).

(2) A. A. Zkukovitski, H. M. Turkel'Taub, O. A. Kantcheva, N. V. Nadumova et L. N. Rialbchouk, *Zavodsk. Lab.*, 29, (1), 1963, p. 14.

(3) A. I. M. Keuleman, *Gas Chromatography*, éd. C. G. Verver, Reinhold Publishing Corp. New York, 1959, p. 126.

(4) E. Gleuckauf, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 34.

*Laboratoire de Chimie analytique et de Chimie industrielle, U. E. R. de Sciences,*
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contraintes permettant de déformer un cristal de molybdène suivant deux systèmes de glissement coplanaires intervenant simultanément.* Note (*) de

MM. **Jean-Paul Millour**, **André Kobylanski** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'un plan de type { 011 } d'un monocristal de molybdène est sollicité par cisaillement selon une direction Δ quelconque, le glissement macroscopique a lieu selon une direction Δ'. Il est la résultante de deux glissements conjugués selon des directions de type ⟨111⟩. Les contraintes nécessaires au glissement de ces directions ⟨111⟩ sont dépendantes de la direction de sollicitation et ne satisfont pas à la loi de cision critique.

Dans une Note précédente (¹), nous avons présenté les résultats d'essais de cisaillement effectués sur des monocristaux de molybdène et dans lesquels l'échantillon était soumis à une cision parallèle à un plan { 011 } dans une direction déterminée mais quelconque de ce plan. Il nous a semblé utile de préciser l'interprétation des résultats que nous avions donnés en insistant davantage sur les contraintes que sur la géométrie du glissement.

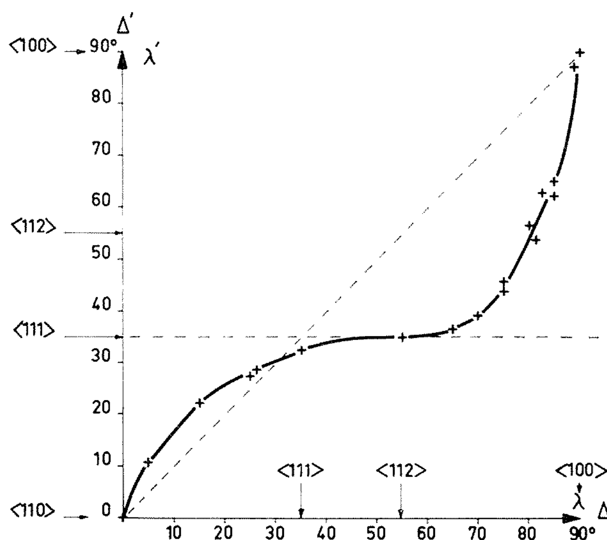



Fig. 1. — Relation entre la direction Δ de la cision imposée et la direction macroscopique Δ' de glissement d'un plan { 011 } sollicité par cisaillement.

Rappelons tout d'abord que pour une direction Δ donnée de la cision, le glissement a lieu dans une direction Δ' bien déterminée, généralement différente de Δ, et constante tout au cours de la déformation. C'est ce que nous avons représenté dans la figure 1, où Δ et Δ' sont repérées par les angles λ et λ' qu'elles forment avec la direction ⟨ 011 ⟩ du plan { 011 }.

Dans ces conditions, nos expériences nous ont permis de mesurer la cision suivant une direction Δ correspondant à un cisaillement déterminé suivant une direction Δ'. Considérant la déformation comme la résultante de deux cisaillements suivant les deux

directions ⟨ 111 ⟩ du plan { 011 } choisi, nous pouvons déterminer pour chaque valeur du cisaillement selon Δ′ :

– les cisaillements composants suivant les deux directions ⟨ 111 ⟩;
– les cisions suivant les deux directions ⟨ 111 ⟩.

C'est dire que, pour chaque couple (Δ, Δ′) nous pouvons tracer deux courbes indiquant pour chacune des directions ⟨ 111 ⟩, la variation de la cision en fonction du cisaillement. Le seul fait que Δ′ ne change pas au cours de la déformation montre que ce n'est pas le même phénomène qui intervient lorsque la cision Δ varie.

Dans la figure 2, nous nous sommes attachés à représenter pour certaines valeurs du couple (Δ, Δ′), uniquement la courbe relative à la direction ⟨ 111 ⟩ possédant la plus

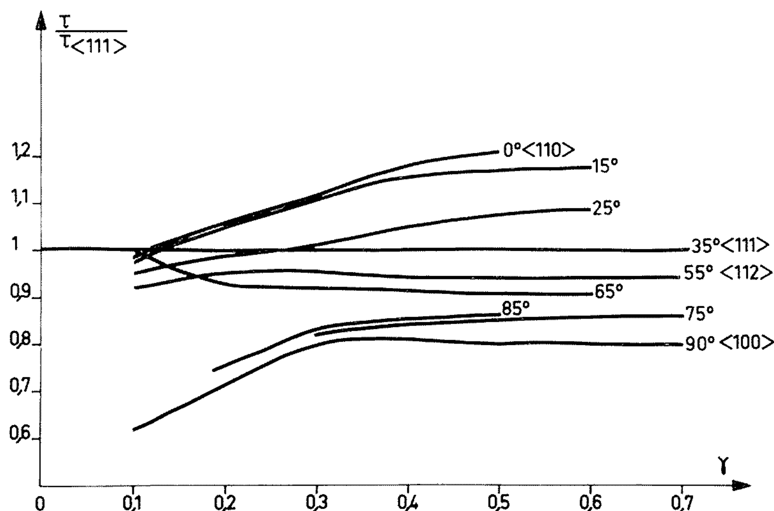



Fig. 2. — Courbes de cisaillement relatives correspondant à la direction ⟨111⟩ de plus forte contrainte lors de la sollicitation d'un plan { 011 } selon une direction Δ quelconque.

grande cision réduite. (C'est la direction selon laquelle aurait lieu le glissement macroscopique s'il n'y avait qu'une seule direction active pour le plan { 011 } sollicité). Nous avons donc calculé les cisaillements $\gamma$ selon cette direction ⟨ 111 ⟩ et non pas la valeur de la cision $\tau$, mais le rapport $\tau/\tau_{\langle 111 \rangle}$, $\tau_{\langle 111 \rangle}$ étant la cision mesurée lorsque Δ coïncide avec la direction ⟨ 111 ⟩. En effet, cette référence correspond à l'essai « classique » de sollicitation par cisaillement du plan { 011 } d'un métal cubique centré, représenté par l'horizontale ($\lambda = 35°$) de la figure. Pour $\gamma$ inférieur à 0,15, nous ne tirerons aucune conclusion car il s'agit du stade « 0 » de déformation, celui-ci étant fort mal connu ([2]). Mais nous pouvons remarquer que dans le stade « 1 » de glissement, les valeurs des cisions varient avec la position de Δ, le rapport $\tau/\tau_{\langle 111 \rangle}$ restant « relativement » constant. (On peut noter que pour $\lambda = 0°$, la consolidation est la plus forte.) On s'aperçoit en outre que pour une valeur donnée $\gamma$ du cisaillement, la valeur de la cision correspondante diminue lorsque Δ s'écarte de la direction ⟨ 110 ⟩, et devient la plus faible pour le glissement « facile » de direction ⟨ 100 ⟩. Sans doute faut-il chercher l'explication de cette décroissance du rapport $\tau/\tau_{\langle 111 \rangle}$ dans l'interaction des deux systèmes de dislocations de vecteur de Bürgers $(a/2)\langle 11\bar{1} \rangle$ et $(a/2)\langle 111 \rangle$ avec la possibilité de créer des dislocations de vecteur de Bürgers $a\langle 110 \rangle$ et $a\langle 100 \rangle$.

Dans la figure 3, nous nous sommes intéressés au rapport de contributions du glissement conjugué $\langle 111 \rangle$ (le moins contraint) au glissement principal $\langle 111 \rangle$ (le plus contraint) en fonction du rapport correspondant des contraintes. Ayant enregistré la valeur de $\tau$ selon $\Delta$, nous calculons $\tau_1$ et $\tau_2$ relatifs aux deux directions $\langle 111 \rangle$. Ayant enregistré $\gamma$ parallèlement à $\Delta$, nous en déduisons $\gamma'$, valeur du cisaillement selon la direction $\Delta'$ de

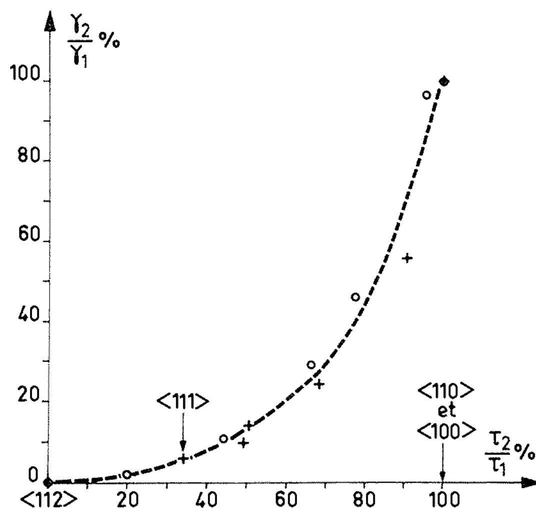



Fig. 3. — Rapport de contribution au glissement de deux directions $\langle 111 \rangle$ conjuguées en fonction du rapport correspondant de leurs contraintes.

glissement macroscopique du plan $\{ 011 \}$ qui nous permet d'obtenir les valeurs $\gamma_1$ et $\gamma_2$ des cisaillements selon les deux directions $\langle 111 \rangle$. En opérant ainsi on s'aperçoit que l'on recouvre deux fois un même intervalle de rapport de contraintes car pour une valeur donnée de $\tau_2/\tau_1$ il existe deux directions $\Delta$ différentes, l'une se trouvant entre $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$, l'autre entre $\langle 112 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. (En effet, $\tau_2/\tau_1$ est égal à 1 pour $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ bissectrices des directions $\langle 111 \rangle$, et nul pour $\langle 112 \rangle$ qui est perpendiculaire à l'une de ces directions $\langle 111 \rangle$.) Nous avons représenté par « + » et « ○ » sur la figure respectivement les deux cas. Les deux courbes obtenues sont très voisines l'une de l'autre mais il serait étonnant qu'il s'agisse d'une courbe unique.

*En conclusion*, nous dirons que, contrairement à ce que laisse prévoir la loi de cision critique proposée par Schmidt et Boas [3], les valeurs de la cision $\tau$ correspondant au glissement d'un plan de type $\{ 011 \}$ ne restent pas constantes lorsque la direction macroscopique de glissement varie dans ce plan.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) J.-P. Millour, A. Kobylanski et C. Goux, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 431.

(2) G. Taylor, D. Vesely et J. W. Christian, *Proceedings of the Third International Conference on the Strenght of Metals ans Alloys*, Cambridge, England, 1, 20-25 août 1973, p. 1.

(3) E. Schmidt et W. Boas, *Plasticity of Crystals*, London, 1968.

*Département de Métallurgie,*
*École nationale supérieure des Mines*
*de Saint-Étienne,*
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la masse moléculaire sur la vitesse de polymérisation du styrène amorcée par un oligopolystyryl-baryum dicarbanionique en milieu de tétrahydrofuranne.* Note (*) de M. **Claude Mathis**, Mme **Lydia Christmann-Lamande**, MM. **Richard Nuffer** et **Bernard François**, présentée par M. Georges Champetier.

La phase de propagation de la polymérisation anionique du styrène effectuée dans le THF en présence d'oligomères dicarbanioniques associés à un cation baryum a été étudiée. Le résultat le plus remarquable est que la constante apparente de propagation dépend de la masse moléculaire des chaînes en croissance.

Le schéma réactionnel classique des polymérisations anioniques implique une réaction de propagation du premier ordre par rapport au monomère. La constante de propagation ne dépend pas de la masse moléculaire des chaînes en croissance.

Szwarc a toutefois prévu ([1]) qu'il pouvait en être autrement lorsque les deux extrémités vivantes d'une même chaîne sont susceptibles d'interagir. Un exemple connu [([2]), ([3])] est celui de la propagation du polystyryl-césium dicarbanionique dont les deux extrémités sont susceptibles de s'associer sous forme d'ions triples. La formation de molécules cyclisées d'autant plus aisée que la chaîne est petite, diminue la vitesse de polymérisation.

Nous décrivons ici un phénomène voisin que nous avons observé lors de l'étude de la propagation du styrène dans le THF en présence d'oligopolystyryl-baryum dicarbanionique, dont nous avons décrit la préparation dans une précédente Note ([4]).

Nous rappelerons que ces oligomères vivants sont préparés par action directe du styrène sur du baryum divisé en milieu de THF. Les solutions filtrées servent alors d'amorceur pour l'étude de la phase de propagation. La vitesse de disparition du styrène est suivie par spectrophotométrie visible et ultraviolette en appareils scellés.

La figure 1 représente quelques exemples de courbes expérimentales obtenues à +25 et −10°C. Ces courbes montrent clairement que bien qu'il s'agisse d'une simple étape de propagation, la vitesse de polymérisation augmente au cours du temps.

Pour une expérience donnée il est possible de calculer à chaque instant la constante de propagation apparente et la masse moléculaire théorique du polymère en croissance. Nous avons reporté sur la figure 2 l'évolution de la constante de propagation $k_p$ en fonction de cette masse moléculaire pour diverses conditions expérimentales. On constate que, la constante augmente avec la masse moléculaire jusqu'à des masses très élevées (~ 800 000). Nous avons observé le même comportement lorsque la polymérisation est amorcée par un oligo-α-méthylstyryl-baryum préparé dans des conditions qui garantissent sa difonctionnalité.

*Remarque.* — Pour déterminer la valeur de $k_p$ à un instant $t$ donné, il est nécessaire de mesurer la pente de la tangente à la courbe expérimentale au temps $t$. Une telle mesure faite manuellement est généralement entachée d'une assez grande incertitude; aussi avons-nous utilisé un calculateur pour ce travail. L'expression mathématique correspondant à chaque courbe expérimentale a été déterminée en utilisant une régression polynomiale

du sixième degré. Dans tous les cas un excellent accord (coefficient de corrélation 0,9999) est trouvé avec l'ensemble des points expérimentaux. $k_p$ est alors déterminé à partir de la dérivée de cette fonction.

DISCUSSION. — Une explication simple de cette augmentation de la vitesse de polymérisation serait de supposer que la solution contient des impuretés telles que du baryum métallique ou des hydrures susceptibles d'amorcer de nouvelles chaînes. Cette hypothèse ne peut toutefois être retenue pour les deux raisons suivantes :

- la concentration en carbanions contrôlée par spectrométrie reste parfaitement constante durant toute la polymérisation;

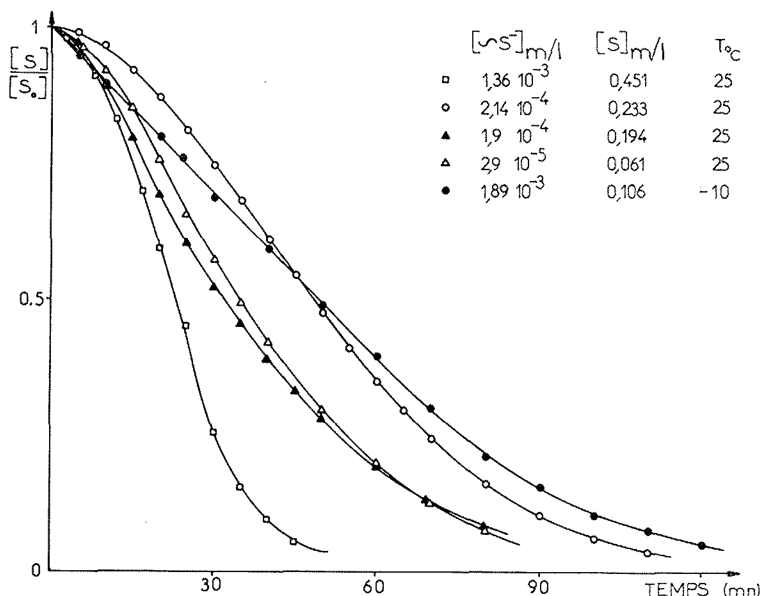



Fig. 1. — Évolution de la concentration en styrène en fonction du temps.

- nous avons vérifié par ailleurs qu'après réaction sur de l'iodure de méthyle, la solution ne contient plus qu'une basicité résiduelle correspondant à moins de 5 % du baryum total présent avant la réaction; au moins 95 % des cations baryum sont donc liés à des carbanions et ont été transformés en iodure. L'existence de quantités notables de baryum libre ou d'hydrure peut donc être éliminée.

La température de la réaction est contrôlée au 1/10 de degré près et ne peut donc expliquer l'accélération observée.

Nous avons par ailleurs vérifié qu'un éventuel échange entre les cations baryum et les alcalins présents dans le verre des appareils est négligeable. En effet une solution d'organobaryque dans le THF à une concentration de $10^{-3}$ mole/l a été analysée par spectrométrie d'absorption atomique après un stockage de deux ans en ampoules de verre. Elle contient moins de $10^{-9}$ mole/l de cations alcalins. Un échange possible en cours de polymérisation doit donc être écarté.

Nous devons d'autre part faire remarquer que les masses moléculaires en nombre des polymères obtenus correspondent, aux erreurs expérimentales près, aux masses théoriques.

En tenant compte de ces diverses considérations, nous pouvons donc conclure que la vitesse de propagation augmente avec le degré de conversion, c'est-à-dire, en particulier avec la masse moléculaire des chaînes en croissance.

Un tel comportement, tout à fait inhabituel en polymérisation anionique, peut trouver une explication dans le cadre d'une hypothèse que nous avons proposée [(5), (6)] pour interpréter de précédents résultats de cinétique de propagation obtenus en présence de

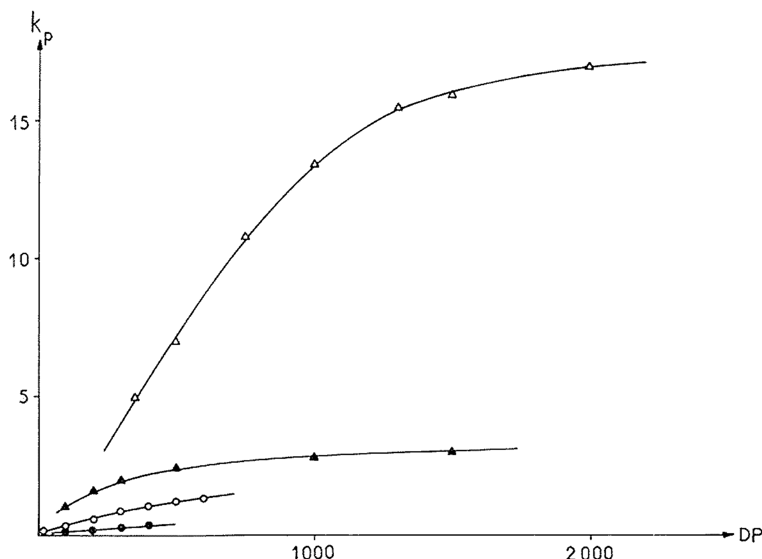



Fig. 2. — Variation de la constante de propagation apparente avec le degré de polymérisation.
Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans la figure 1.

polystyryl-baryum de hauts poids moléculaires. Ces derniers sont préparés dans une première étape à partir d'oligomères de l'α-méthylstyrène associés au baryum.

Dans cette hypothèse nous attribuons le comportement original de ces polymérisations, en particulier l'invariance de la vitesse de propagation avec la concentration en carbanions, à l'existence d'un équilibre entre des chaînes isolées dont les extrémités sont susceptibles de se dissocier en ions libres, et des agrégats de chaînes peu réactives.

Si nous retenons le même mécanisme pour la présente étude, l'influence de la masse moléculaire du polymère vivant peut s'expliquer de deux façons différentes :

- d'une part, le degré d'agrégation peut dépendre de la masse moléculaire de ces polymères. Dans ce cas l'augmentation de la masse se traduirait par une diminution de cette agrégation et donc une augmentation de la concentration en chaînes isolées réactives;
- d'autre part, la constante de dissociation des molécules isolées peut augmenter avec la masse moléculaire.

En effet, ces chaînes dicarbanioniques dont les deux extrémités sont liées à un même cation bivalent se présentent alors sous la forme de boucles. La constante de dissociation des paires d'ions qui ferment cette boucle dépendra de la dimension de la chaîne, la proportion d'ions libres augmentant avec elle.

Une telle variation de la constante de cyclisation a été prévue et vérifiée dans le cas particulier des polycondensations ([7]). Bien que notre modèle en diffère considérablement, par suite de la présence des charges électriques en bout de chaîne un comportement analogue est néanmoins prévisible.

S'il apparaît donc difficile pour le moment de lui trouver une explication définitive, la variation de la vitesse de propagation avec la masse moléculaire des polystyryl-baryum dicarbanioniques, constitue néanmoins un phénomène exceptionnel en polymérisation anionique.

(*) Séance du 10 mars 1975.

([1]) M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes*, Interscience Publishers, New York, 1968, p. 62.

([2]) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid et M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 612.

([3]) D. N. Bhattacharyya, J. Smid et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5024.

([4]) C. Mathis, L. Christmann-Lamande, R. Nuffer et B. François, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 731.

([5]) C. Mathis, L. Christmann-Lamande et B. François, *Makromol. Chem.* (à paraître).

([6]) C. Mathis, L. Christmann-Lamande et B. François, *IUPAC*, Madrid, 1974 (Preprints 1, 3.3, p. 145).

([7]) H. Jacobson et W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1600.

*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
*C. N. R. S.,*
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination du produit de solubilité de la chaux dans le mélange équimoléculaire de* NaCl *et* KCl *fondus.* Note (*) de MM. **Francisco de Andrade, Richard Combes** et **Bernard Trémillon**, présentée par M. Gaston Charlot.

La scheelite, de formule $CaWO_4$, est un des minerais du Brésil qui est utilisé industriellement dans ce pays, pour préparer le ferroalliage correspondant par aluminothermie. A des fins analytiques (séparations par précipitations sélectives) ou électrochimiques (électroréduction jouant le rôle de l'aluminium), il serait intéressant de dissoudre ce minerai ($W^{VI}$) dans un milieu fondu ionisé.

L'équilibre de dissociation correspondant



$$CaWO_{4\downarrow} \rightleftarrows Ca^{2+} + WO_4^{2-}$$

est favorisé par la présence d'ions $O^{2-}$ en excès (milieux oxobasiques), qui forment avec les ions $Ca^{2+}$ de la chaux qui précipite, selon



$$Ca^{2+} + O^{2-} \rightleftarrows CaO_{\downarrow}$$

et dont le produit de solubilité, exprimé à l'aide des fractions molaires des espèces ioniques, s'écrit

$$K_s = x(Ca^{2+}).x(O^{2-}).$$

Nous décrivons ici la méthode utilisée pour déterminer les valeurs de ce produit de solubilité dans le mélange équimolaire de NaCl et KCl fondus, entre 700 et 820°C. Elle consiste à mesurer, à température donnée, la concentration des ions $Ca^{2+}$ en équilibre avec une solution saturée de chaux, pour diverses valeurs de $pO^{2-}$ ($pO^{2-} = -\log x(O^{2-})$). Ceci est réalisé au moyen de prélèvements d'échantillons liquides, qui sont rapidement solidifiés et refroidis à l'abri de l'air, pesés et enfin titrés en solution aqueuse.

Les valeurs de $pO^{2-}$ ont été fixées à l'aide de mélanges tampons eau/soude, dont l'équilibre de dissociation :



$$2\,HO^- \rightleftarrows H_2O + O^{2-}$$

et la constante correspondante

$$K_1 = \frac{x(O^{2-}).P(H_2O)}{x(HO^-)^2}$$

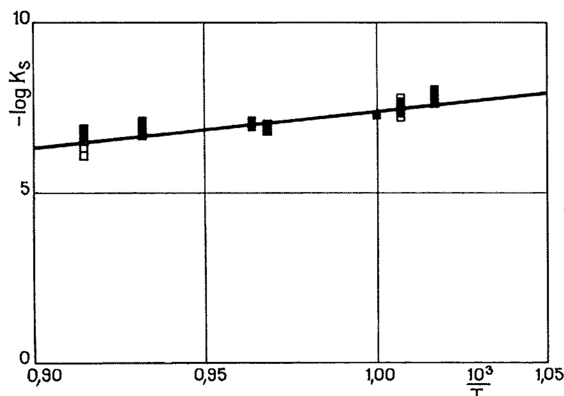
ont fait l'objet d'une Note précédente ([1]).

La pression de vapeur d'eau, $P(H_2O)$, en équilibre au-dessus du bain fondu, a été imposée par barbotage d'azote préalablement saturé par passage dans une solution aqueuse de chlorure de calcium. Les valeurs correspondantes sont données dans la littérature ([2]).

Le système de régulation de température, la cellule et les accessoires ont déjà été décrits ([3]).

A titre d'exemple, les résultats obtenus, pour trois valeurs de $pO^{2-}$ différentes et à la température de 720°C, sont rassemblés dans le tableau I, exprimés en fraction molaire d'ions $Ca^{2+}$ à l'équilibre. Les valeurs de $pO^{2-}$ ont été déterminées à l'aide de l'électrode indicatrice à membrane de zircone stabilisée [*cf.* ([3]), ([4])].

L'incertitude relative, assez importante sur ces résultats, provient du dosage en solution aqueuse, qui ne peut être plus précis que 20 %, compte tenu de la méthode utilisée (titrage




Valeurs du logarithme du produit de solubilité de la chaux dans NaCl-KCl fondu, en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs essais différents (en cas de superposition, les domaines d'incertitude ont été laissés en blanc).

par l'EDTA en présence de calcon) et des très faibles quantités mises en jeu (échantillons de 0,5 à 1 g, $[Ca^{2+}] \simeq 8.10^{-5}$ M).

Tableau I

*Solubilité de la chaux* (exprimée en fraction molaire de $Ca^{2+}$)
*pour diverses valeurs de* $pO^{2-}$*, à* 720°C

| $pO^{2-}$ | $x(Ca^{2-})$ $(.10^{-4})$ | $\Delta x(Ca^{2+})/x(Ca^{2+})$ (%) | $-\log x(Ca^{2+})$ |
|---|---|---|---|
| 3,75.......... | 1,8 | 31 | 3,75 ± 0,15 |
| 3,90.......... | 4,0 | 23 | 3,40 ± 0,10 |
| 4,25.......... | 4,5 | 44 | 3,35 ± 0,20 |

Les différentes valeurs de solubilité ainsi obtenues, permettent néanmoins de calculer les valeurs correspondantes du produit de solubilité de la chaux, selon

$$-\log K_s = p\,O^{2-} - \log x(Ca^{2+})$$

qui sont rassemblées dans le tableau II.

Tableau II

*Valeurs du produit de solubilité de la chaux*
*dans* NaCl-KCl, *à différentes températures*

| T (°C) | $pO^{2-}$ | $-\log K_s$ | T (°C) | $pO^{2-}$ | $-\log K_s$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 710............ | 4,25±0,10 | 7,8±0,3 | 760............ | 3,50±0,10 | 6,9±0,2 |
| 720............ | 3,75±0,15 | 7,5±0,3 | 765............ | 3,40±0,10 | 7,0±0,2 |
| | 3,90±0,10 | 7,3±0,2 | 800............ | 3,20±0,10 | 6,8±0,2 |
| | 4,25±0,10 | 7,6±0,3 | | 3,60±0,15 | 6,9±0,3 |
| 727............ | 3,70±0,10 | 7,3±0,2 | 820............ | 3,05±0,15 | 6,2±0,3 |
| | | | | 3,50±0,15 | 6,7±0,3 |

Comme le montre la figure, les points représentatifs de log $K_s$ en fonction de l'inverse de la température absolue, sont sensiblement alignés sur une droite, dont l'équation a été déterminée par la méthode des moindres carrés :

$$\log K_s = 3,15 - 10,5 \frac{10^3}{T}$$

(écarts types : 1,4 1,5).

Cette formule permet de calculer log $K_s$ à toute température avec une incertitude de 0,3 unité (pour un taux de probabilité de 95 %). En particulier, pour T = 1 000 K (727°C), nous obtenons $\log K_s = -7,4$. Cette valeur, comparée à celles données par Trémillon et coll. [4] pour différents oxydes à la même température, montre que la chaux est un des oxydes les plus solubles dans le mélange NaCl-KCl fondu, se situant entre les oxydes alcalins et l'oxyde de zinc. Ce fait, qui confirme les prévisions de Delarue [5] et Molina [6] dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C, permet la réalisation d'un tampon de $pO^{2-}$ commode, à l'aide de mélanges chaux/chlorure de calcium.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) R. Combes, J. Vedel et B. Trémillon, *Comptes rendus*, 273, Série C, 1971, p. 1740.
(2) *International Critical Tables: Vapor Pressure Lowering*, p. 292.
(3) R. Combes, *Thèse*, Paris, 1973.
(4) R. Combes, J. Vedel et B. Trémillon, *Electrochim. Acta*, 1975, p. 191.
(5) G. Delarue, *Thèse*, Paris, 1960.
(6) R. Molina, *Thèse*, Paris, 1961.

*Laboratório de Eletroquímica,*
*Instituto de Química,*
*Universidade Federal da Bahia,*
*Salvador, Bahia, Brésil*
et
*Laboratoire d'Électrochimie analytique et appliquée*
*(laboratoire associé au C. N. R. S. n°* 216),
*E. N. S. C. P., Université Pierre et Marie Curie,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 Paris.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau cluster tétraédrique de molybdène dans les chalcogénures* $MMo_4S_8$ (M = Al, Ga), $GaMo_4Se_8$ *et dans les thiohalogénures* MoSX (X = Cl, Br, I). Note (*) de M^me **Christiane Perrin**, MM. **Roger Chevrel** et **Marcel Sergent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les chalcogénures $MMo_4S_8$ (M = Al, Ga), $GaMo_4Se_8$ et les thiohalogénures MoSX(X=Cl,Br,I) cristallisent, selon une étude sur monocristal, dans le système cubique, groupe spatial F $\bar{4}3$ *m*. Les atomes de métalloïdes sont en cubique faces centrées, les atomes de molybdène, en site octaédrique, y forment un cluster tétraédrique $Mo_4$ avec une distance Mo-Mo ≈ 2,80 Å. Les atomes de gallium sont en site tétraédrique.

Les composés dérivés du molybdène III se caractérisent par la présence de liaisons Mo-Mo, soit sous forme de chaînes en zig-zag, comme dans $Mo_2S_3$ ([1]), $MMo_2S_4$ [([2]), ([3])], soit sous forme de paires discrètes dans $MoCl_3$ ([4]); le molybdène y est toujours en site octaédrique déformé.

Nous avons isolé de nouveaux composés du Mo III : les thiohalogénures de formule MoSX (X = Cl, Br, I), les sulfures $M_{0,25}\,MoS_2$ (M = Al, Ga) et un séléniure $Ga_{0,25}\,MoSe_2$.

Les thiohalogénures ont été préparés à partir des mélanges $MoX_2+Mo+2\,S$, les chalcogénures par synthèse directe. Les mélanges de départ sont placés dans des tubes scellés sous vide. Les réactions sont effectuées dans des fours verticaux, vers 1 000°C, pendant 24 h. Un ou deux recuits sont nécessaires pour obtenir des phases pures. Ces composés sont noirs et stables à l'air. Des monocristaux de MoSBr sont obtenus par synthèse directe, alors que ceux de $Ga_{0,25}\,MoS_2$ sont préparés en utilisant le gallium comme fondant.

Ces phases cristallisent toutes dans le système cubique (groupe de Laue *m* 3 *m*). Les paramètres (tableau I) sont affinés par moindres carrés à partir d'un diagramme de poudre. Les densités conduisent à seize motifs par maille pour la formule MoSBr ou $Ga_{0,25}\,MoS_2$.

TABLEAU 1

| | | | |
|---|---|---|---|
| MoSCl | *a* = 9,68 Å | $Al_{0,25}MoS_2$ | *a* = 9,69 Å |
| MoSBr | *a* = 9,95 Å | $Ga_{0,25}MoS_2$ | *a* = 9,73 Å |
| MoSI | *a* = 10,33 Å | $Ga_{0,25}MoSe_2$ | *a* = 10,17 Å |

Les extinctions systématiques relevées sur $h\,k\,l$ avec $h+k$, $k+l$, $(h+l) = 2\,n+1$ sont compatibles avec un réseau F. Les taches $h\,k\,0$ $(0\,k\,l)$, $(h\,0\,l)$, telles que $h+k = 4\,n+2$ sont visibles, ce qui exclut le groupe spinelle F *d* 3 *m*. Les groupes spatiaux possibles sont F *m* 3 *m*, F 4 3 2 et F $\bar{4}$ 3 *m*. Les groupes F *m* 3 *m* et F 4 3 2 sont incompatibles du point de vue encombrement. Le groupe F $\bar{4}$ 3 *m* (non centrosymétrique) a donc été choisi.

L'enregistrement des intensités a été effectué sur diffractomètre automatique « Nonius » CAD-4, à l'aide d'un monocristal de $Ga_{0,25}\,MoS_2$ assimilable à une sphère de rayon 0,03 mm (μ R = 0,18).

RÉSOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE. — Les atomes de molybdène et de soufre ont été localisés par interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Après affinement des coordonnées atomiques, le facteur R était de 0,204. Une fonction densité électronique résultante permet de localiser l'atome de gallium à l'origine, le fac-

teur R est alors de 0,073 pour 196 réflexions. Après affinement des facteurs de température anisotrope, R est égal à 0,035 (R pondéré = 0,035), la pondération d'Ibers ($\rho = 0,06$) étant utilisée. A ce stade, une Fourier différence tridimensionnelle ne décelait pas de pics significatifs ($> 0,5\ e^-/\text{Å}^3$).

Les coordonnées relatives, ainsi que les facteurs d'agitation thermique, sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

| | Position $x, x, x$ | $\beta_{11}$ | $\beta_{12}$ | $B_{eq}$ Å$^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Mo (16 $e$)....... | 0,39740 (5) | 0,00091 (6) | −0,00005 (4) | 0,343 |
| $S_1$ (16 $e$)........ | 0,6343 (2) | 0,0018 (3) | −0,0004 (2) | 0,692 |
| $S_2$ (16 $e$)........ | 0,1350 (2) | 0,0012 (2) | 0,0002 (2) | 0,439 |
| Ga (4 $a$)........ | 0 | 0,0012 (1) | 0 | 0,450 |

Par symétrie $\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$; $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}$.

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE. — Cette structure s'apparente à la structure spinelle $AB_2X_4$ (groupe spatial F $d$ 3 $m$). Elle est formée de cubes ($Mo_4S_4$), les molybdènes étant en sites octaédriques, et de tétraèdres ($GaS_4$) dans un réseau C. F. C. de soufre. Elle en diffère parce que les molybdènes sont en position $x, x, x$; $x, \bar{x}, \bar{x}$, alors que les atomes B du spinelle sont en position spéciale 5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8, ...; la distance B-B est toujours égale à $0,250\,a\sqrt{2}$ alors que la distance Mo-Mo est égale à $0,2049\ a\sqrt{2}$. Il existe donc dans le cube ($Mo_4S_4$) des distances courtes Mo-Mo = 2,82 Å, compatibles avec une liaison métal-métal; le groupement $Mo_4$ forme un cluster tétraédrique régulier (*fig.* ). La distance Mo-Mo intercluster est de 4,06 Å (tableau III).

TABLEAU III

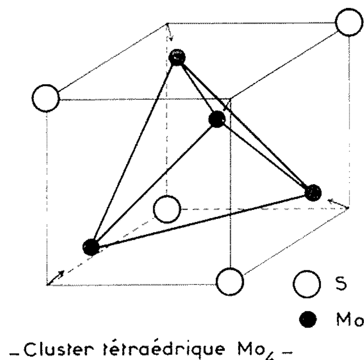
| Cluster $Mo_4$ Cube ($Mo_4S_4$) | Cube $Mo_4S_4$ | Tétraèdre $GaS_4$ | Tétraèdre vide |
|---|---|---|---|
| Mo-Mo = $2,82_3$ Å | Mo-Mo = $4,05_6$ Å | Ga-$S_2$ = $2,27_5$ Å | $S_1$-$S_1$ = $3,18_4$ Å |
| $S_1$-$S_1$ = $3,69_6$ Å | $S_2$-$S_2$ = $3,16_5$ Å | $S_2$-$S_2$ = $3,71_5$ Å | $S_1$-$S_2$ = $3,45_0$ Å |
| Mo-$S_1$ = $2,34_6$ Å | Mo-$S_2$ = $2,59_2$ Å | | Mo-Ga = $4,11_6$ Å |

La position de l'atome A (8 $a$) du spinelle devient deux positions de 4 : l'une en 0 0 0 est occupée par le gallium, l'autre en (3/4, 3/4, 3/4) reste vacante; la formule du monocristal étudié est donc $GaMo_4S_8$.

Le thiosulfure MoSBr est isotype de $GaMo_4S_8$ : il présente un cluster tétraédrique $Mo_4$ avec une distance Mo-Mo = 2,80 Å et une distance intercluster de 4,24 Å. Il est formé de cubes ($Mo_4S_4$) et de tétraèdres (□ $Br_4$); les molybdènes sont en sites octaédriques ($MoBr_3S_3$), les soufres et les bromes sont ordonnés. La formule des thiohalogénures doit donc s'écrire : $Mo_4S_4X_4$ (X = Cl, Br, I).

Les thiohalogénures MoSX sont diamagnétiques alors que les sulfures $AlMo_4S_8$, $GaMo_4S_8$ et le séléniure $GaMo_4Se_8$ sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss avec un moment magnétique effectif de 1 μB par atome de molybdène. A basse température, selon H. Barz [5], ils sont ferromagnétiques.

Dans $Mo_4S_4Br_4$, le molybdène cède douze électrons aux éléments électronégatifs, il reste douze électrons pour le cluster $Mo_4$, c'est-à-dire que la liaison Mo-Mo se fait par un doublet électronique sur chaque arête du tétraèdre. Dans les chalcogénures tels que $GaMo_4S_8$, il reste, après transfert d'électrons sur les atomes de soufre, huit électrons sur les atomes de molybdène, la liaison se forme alors par un doublet électronique pour trois atomes de molybdène (orbitale tricentrique), enfin, le gallium cède des électrons au cluster de molybdène, d'où le paramagnétisme de ces phases ([6]).




– Cluster tétraédrique $Mo_4$ –

*En conclusion*, dans ces nouveaux composés, le cluster tétraédrique $Mo_4$ constitue un nouveau type de liaison métal-métal dans les composés de bas état d'oxydation du molybdène.

Lors de la rédaction de cette Note, nous avons eu connaissance d'un mémoire de J. M. van Den Berg et coll. sur les nitrures de molybdène MoN dans lequel les auteurs font mention de l'existence d'un cluster tétraédrique $Mo_4$ dans $Ga_{0,6}\,Mo_2S_4$, avec une distance Mo-Mo de 2,90 Å ([7]).

(*) Séance du 10 mars 1975.

([1]) R. de Jonge, T. J. A. Popma, G. A. Wiegers et F. Jellinek, *J. Sol. State Chem.*, 2, 1970, p. 188.
([2]) R. Chevrel, M. Sergent, J. L. Meury, Dang Tran Quan et Y. Colin, *J. Sol. State Chem.*, 10, 1974, p. 260.
([3]) J. Guillevic, J. Y. Le Marouille et D. Grandjean, *Acta Cryst.* B 30, 1974, p. 111.
([4]) H. Schafer, H. G. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wohrle et H. Baumann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 281.
([5]) H. Barz, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 983.
([6]) D. L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Acad. Press London and New York, 1972.
([7]) J. M. van den Berg et B. T. Matthias, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 1085.

*Laboratoire de Chimie minérale B,*
*Equipe de Recherche associée au C. N. R. S.,*
*Université de Rennes,*
*Avenue du Général-Leclerc,*
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de composés polyfonctionnels à partir d'aziridines.*

Note (*) de MM. **Guy Ricart**, **Daniel Couturier** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

L'éthylènimine et d'autres aziridines non substituées à l'azote sont utilisées pour la synthèse de divers produits polyfonctionnels comme les (aziridinyl-1)-9 aza-6 nonanols-1 **6**, les (aziridinyl-1)-3 *pipéridino-1 propanes* **7**, les *octahydro-2 H-pyrido [1.2-a] pyrimidines* **8** et **9**, les (hydroxy-4 butyl)-2 thiazolidines **12**, les thia-7 aza-1 bicyclo [4.3.0] nonanes **13** et les [(aziridinyl-1)]-5 alkylamino-5. pentanols-1 **14**

La réduction par $LiH_4Al$ des oximes de dérivés carbonylés α-éthyléniques nous ont permis d'accéder aux aziridines ([1]). Ces aziridines C-alkylées, ainsi que l'éthylènimine, sont utilisées pour la synthèse de produits polyfonctionnels décrits ci-après.

SYNTHÈSE D'(AZIRIDINYL-1)-9 AZA-6 NONANOL-1 **6**. — Ils sont préparés selon la séquence suivante : cyanoalkylation des aziridines, hydrogénation de ces produits de cyanoalkylation, puis passage aux (aziridinyl-1)-3 N-(tétrahydropyrannyl-2) propylamines **5** qui par réduction sur nickel Raney conduisent aux composés de type **6**.

$R_1R_2C$—$CHR_3$ (NH) **1** + $R_5$–CH=C($R_4$)–C≡N **2** ⟶ aziridinyl N–CH($R_5$)–CH($R_4$)–C≡N **3**

**3** —($P_{H2}$, NiR ; alcool/KOH)⟶ aziridinyl N–CH($R_5$)–CH($R_4$)–$CH_2$–$NH_2$ **4**

**4** + tétrahydropyrannyl-2–N($CH_3$)$_2$ ou tétrahydropyrannyl-2–OH ⟶ tétrahydropyrannyl-2–$NHCH_2$–CH($R_4$)–CH($R_5$)–N(aziridinyl) **5**

**5** —($H_2$, NiR ou $AlLiH_4$)⟶ $HO(CH_2)_5NH$–$CH_2$–CH($R_4$)–CH($R_5$)–N(aziridinyl) **6**

**6** —(1) $SOCl_2$ ; 2) $NaOH/H_2O$)⟶ aziridinyl N–CH($R_5$)–CH($R_4$)–$CH_2$–N(pipéridino) **7**

avec

$$R_1 = R_2 = R_3 = H$$

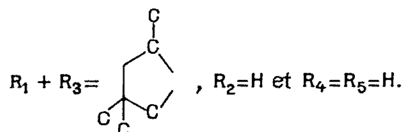
et

$$R_4 = R_5 = H \quad \text{ou} \quad R_4 = H,\ R_5 = CH_3 \quad \text{ou} \quad R_4 = CH_3,\ R_5 = H;$$

$$R_1 = R_2 = H,\quad R_3 = C_2H_5 \quad \text{et} \quad R_4 = R_5 = H.$$

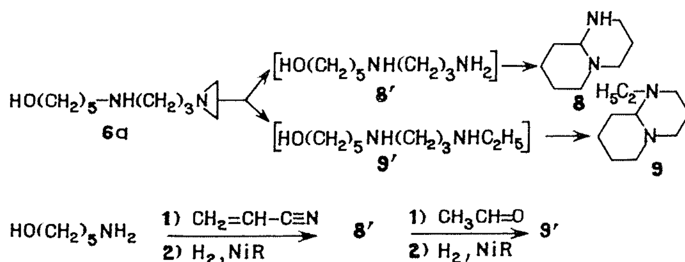
$$R_1 = R_2 = CH_3,\quad R_3 = H \quad \text{et} \quad R_4 = R_5 = H;$$

$R_1 = C_6H_5CH_2$, $R_3 = CH_3$ en position *cis*
$R_1 = C_6H_5CH_2$, $R_3 = CH_3$ en position *trans* } $R_2 = H$ et $R_4 = R_5 = H$.

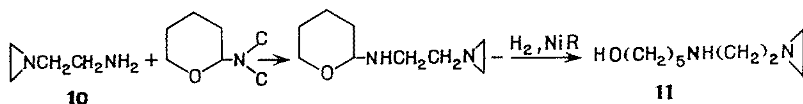



La réaction d'addition des aziridines sur l'acrylonitrile est connue ([2]); elle s'effectue facilement dans le cas de l'éthylènimine mais devient de plus en plus difficile quand le degré de substitution du cycle aziridinique augmente. Pour les aziridines présentant une isomérie *cis-trans*, nous remarquons une différence de réactivité assez marquée entre les deux isomères; ainsi la méthyl-2 benzyl-3 aziridine *cis* qui présente un côté d'attaque peu encombré réagit plus vite que son isomère trans; de même le triméthyl-2.4.4 aza-7 bicyclo [4.1.0] heptane *cis* s'additionne plus rapidement que le *trans* ([1]).

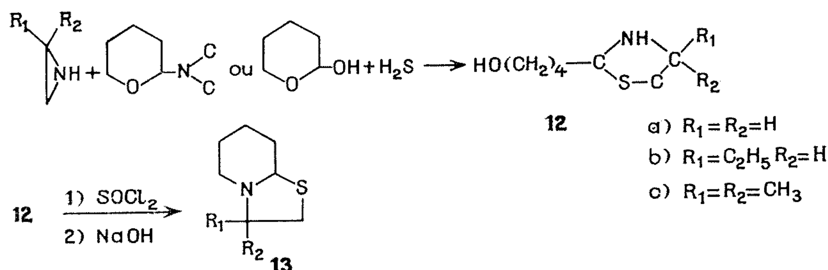
La réduction à l'autoclave des (azirinyl-1)-3 propionitriles **3** sur nickel Raney en milieu basique permet la synthèse des (aziridinyl-1)-3 propylamines **4** qui par aminolyse avec l'α-diméthylaminotétrahydropyranne ([3]) conduisent aux composés **5** hydrogénables en aminoalcools de type **6** ([4]). L'estérification des produits **6** par $SOCl_2$, suivie d'une réaction de cyclisation selon Gabriel des amines halogénées obtenues, fournit les (aziridinyl-1)-3 pipéridino-1 propanes **7**. L'[(hydroxy-5 pentylamino)-3 propyl]-1 aziridine **6 a** traité sur nickel Raney $W_2$ selon ([5]) fournit un mélange de diaza-1.7 bicyclo [4.4.0] décane **8** et d'éthyl-7 diaza-1.7 bicyclo [4.4.0] décane **9**; les produits **8'** et **9'** repris dans les mêmes conditions de réaction donnent bien ces octahydro-2 H-pyrido [1.2 *a*] pyrimidines **8** et **9** respectivement.



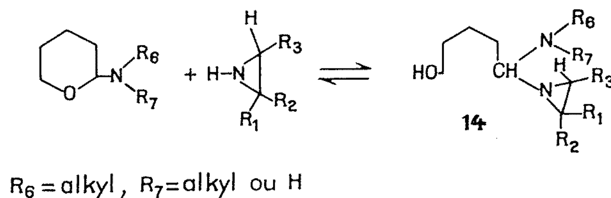

L'[(hydroxy-5 pentylamino)-2 éthyl]-1 aziridine **11** est obtenu à partir de l'(aminoéthyl)-1 aziridine **10** synthétisé selon ([6]) :



SYNTHÈSE D'(HYDROXY-4 BUTYL)-2 THIAZOLIDINES **12**. — La condensation des aziridines avec les dérivés carbonylés en présence d'hydrogène sulfuré permet d'obtenir les thiazolidines (7); si l'on remplace le dérivé carbonylé par l'α-hydroxy ou l'α-diméthylamino-tétrahydropyranne il y a formation d'(hydroxy-4 butyl)-2 thiazolidines **12** qui après estérification par $SOCl_2$ puis cyclisation en milieu basique conduisent aux thia-7 aza-1 bicyclo [4.3.0] nonanes **13**.



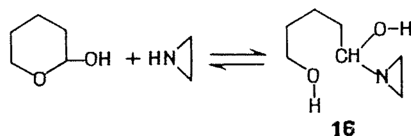

SYNTHÈSE D'(AZIRIDINYL-1)-5 ALKYLAMINO-5 PENTANOL-1 **14**. — L'action des aziridines sur les α-aminotétrahydropyrannes ne se traduit pas par l'échange fonctionnel que l'on observe dans le cas des amines (3), mais donne les composés **14** par coupure de la liaison C—O. Il s'agit d'un équilibre véritable, nettement catalysé soit par les acides (au sens strict ou au sens généralisé) soit par les amines tertiaires; il est d'autre part tota-




lement inhibé en présence de base forte et beaucoup plus sensible au degré de substitution du cycle aziridinique ou du cycle tétrahydropyrannique qu'à l'encombrement des substituants de l'azote de l'α-aminotétrahydropyranne. Le même type de réaction est observé avec les thiols.

L'α-(aziridinyl-1) tétrahydropyranne **15** est obtenu à partir d'aziridine et d'α-chlorotétrahydropyranne selon le procédé utilisé par Eliel pour la préparation du pipéridino-2 tétrahydropyranne (8); la stabilité de la liaison C—O de ce composé **15** vis-à-vis d'organométalliques ou de $AlLiH_4$ est nettement supérieure à celle des α-aminotétrahydropyrannes.

La condensation des aziridines avec l'α-hydroxytétrahydropyranne se traduit aussi par la rupture de la liaison C—O du cycle, alors que les amines donnent les α-aminotétrahydropyrannes correspondants (9) :



Les résultats expérimentaux et leurs interprétations plus détaillées seront présentés dans un autre périodique.

(*) Séance du 10 février 1975.

(1) G. Ricart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2607 et réf. citées.
(2) O. C. Dermer et G. E. Ham, *Ethylenimine and other Arizidines*, Academic Press, New York and London, 1969, p. 139.
(3) C. Glacet et D. Veron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.
(4) C. Glacet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 1056.
(5) A. Venot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4736.
(6) J. D. Young (Dow Chemical Co.) US, 3, 502, 1970, p. 654.
(7) J. L. Larice et J. Roggero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2053; R. Tondeur, R. Sion et E. Deray, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2493.
(8) E. L. Eliel et R. A. Daignault, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2450.
(9) C. Glacet et F. Blanchard-Bielli, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1467.

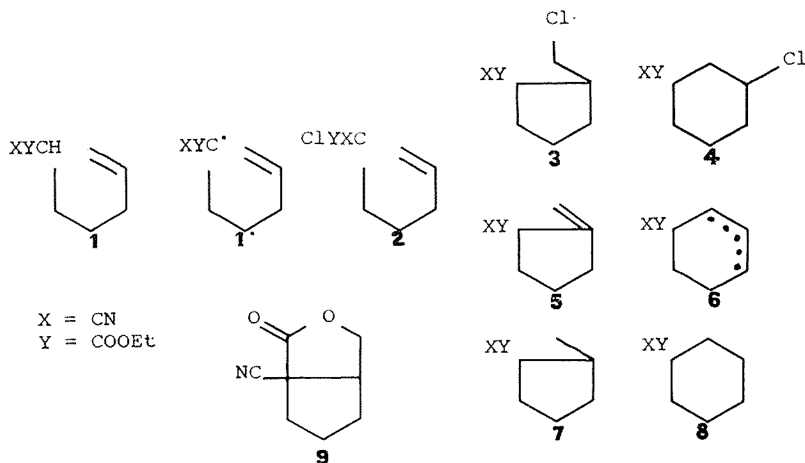
*Laboratoire de Chimie organique I,*
*Université des Sciences*
*et Techniques de Lille,*
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations radicalaires n° 28. Cyclisation oxydante du cyano-2 heptène-6 oate d'éthyle par les sels cuivriques.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Michel Barreau**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du titre provoque la formation de composés cyclopentaniques, chlorés ou éthyléniques. L'influence des coordinats a été étudiée.

L'oxydation d'anions constitue un moyen parfois très commode d'accès aux radicaux. Après avoir étudié ([1]) l'oxydation d'anions benzoate en radicaux benzoyloxy, nous décrivons l'oxydation des carbanions facilement engendrés en α de groupes stabilisants comme cyano ou carbéthoxy.

Le cyano-2 heptène-6 oate d'éthyle **1** a été choisi pour cette étude, car le radical correspondant a été abondamment étudié [([3]), ([8])] et les résultats se prêtaient à des comparaisons faciles.




D'autre part le voisinage des groupes électrons attracteurs CN et COOEt rend l'oxydation fort difficile alors que les radicaux cyclisés doivent être « normalement » oxydables ([4]).

Nous avons choisi des sels cuivriques parce que les ions Cu (II) oxydent les radicaux alkyle plus rapidement que les autres oxydants habituels [([4]), p. 597] et que des composés carbonylés ont été dimérisés en position α, α' par action de sels cuivriques sur les énolates ([5]).

D'autre part les cétones et aldéhydes peuvent être efficacement halogénés en α par les halogénures cuivriques ([6]). Le mécanisme de cette réaction n'est pas encore très bien élucidé mais une oxydation de l'anion suivie du transfert de coordinat halogénure ne semble pas déraisonnable. La question était de savoir si une double liaison convenablement placée dans la molécule pouvait réagir avant le coordinat.

Enfin des additions de cétones et d'aldéhydes sur des oléfines ont été réalisées par oxydation avec divers ions métalliques; les ions cuivriques favorisent nettement l'addition oxydante par rapport à l'addition simple ([7]).

On chauffe 15 h à 80° sous azote une solution 0,1 M du cyanoester **1** dans du DMF dégazé en présence du sel de cuivre et des autres réactifs. Dans certaines expériences on a métalé l'ester au préalable par l'hydrure de sodium. Après extraction par les méthodes habituelles et séparation des polymères par passage sur une colonne de « florisil », on analyse le mélange par chromatographie en phase vapeur et RMN, soit directement, soit après chromatographie sur plaque de silice.

On a recherché dans les produits de réaction le produit de simple substitution **2** et les produits cyclisés chlorés **3**, **4**, insaturés **5**, **6** ou saturés **7**, **8** ([8]), respectivement cyclopentaniques ou cyclohexaniques.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU

*Cyclisation oxydante du cyanoester* 1 *dans le DMF à* 80°, 15 h

| NaH éq. | $CuX_2$ Mole/mole de **1** | LiCl | **1** (%) | **2** (%) | **3** (%) | **4** (%) | **5** (%) | **6** (%) | **7** (%) ([7]) | **8** (%) ([7]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.... | 2 $CuCl_2$ sec | – | – | 20 | 17 | – | – | – | – | – |
| 1.... | 2 $CuCl_2$, 2 $H_2O$) | – | – | 20 | 30 | – | – | – | – | – |
| | 2 ($CuCl_2$, 2 $H_2O$) | 1 | 42 | 13<br>22 ([a]) | 39<br>67 ([a]) | – | – | – | – | – |
| 1.... | 2 ($CuSO_4$, $H_2O$) | – | 40 | – | – | – | 5 | – | 20<br>33 ([a]) | – |
| 1.... | 2 (Cu $(OAc)_2$, $H_2O$) | – | 15 | – | – | – | 18 | 5 | 15 | – |
| 1.... | 2 Cu $(BzO)_2$ | – | 27 | – | – | – | 30<br>41 ([a]) | 8<br>11 ([a]) | – | – |
| 1.... | 2 Cu $(BzO)_2$; 2 $H_2O$ | – | 8 | – | – | – | 18 | – | 22 | – |
| 1.... | 2 Cu $(p\text{-}NO_2BzO)_2$ | – | 5 | – | – | – | 15 | – | 3 | – |
| 1.... | *d°* + 2 $H_2O$ | – | 5 | – | – | – | 20 | – | 25 | – |
| | *b* | – | 80 | – | – | – | – | – | 16 | trace |
| | 0,05 $CuCl_2$ ([c]) | 1 | 8,5 | 4 | 17 | – | – | – | – | – |
| | 0,05 Cu $(BzO)_2$ ([c]) | – | 43 | – | – | – | 6,5 | – | 3 | – |
| | $CuCl_2$, 2 $H_2O$<br>Cu $(BzO)_2$ | 1 | – | 5 | 20 | – | – | – | – | – |
| | $CuCl_2$, 2 $H_2O$<br>Cu $(p\text{-}NO_2BzO)_2$ | 1 | – | 4 | 45 | – | – | – | – | – |
| 1.... | $CuCl_2$, 2 $H_2O$<br>Cu $(p\text{-}NO_2BzO_2)$ | – | 6 | – | 46 | – | – | – | – | – |

([a]) Rendement; ([b]) $(BzO)_2$ : 0,2 mole; ([c]) $(BzO)_2$ : 1 mole.

Ces résultats conduisent aux remarques suivantes.

L'action des sels de cuivre dans le DMF provoque bien la cyclisation oxydante du cyanoester **1**. La distribution des produits formés est de type radicalaire : traité dans le DMF avec initiation au peroxyde de benzoyle, le cyanoester **1** ne fournit pratiquement que des composés saturés cyclopentaniques **7**. Le DMF, bon donneur d'hydrogène radicalaire, capture très normalement le radical cyclopentyl-méthylique formé le plus rapidement ([3]). Il en est de même des sels de cuivre.

L'influence des coordinats du cuivre est très importante. Le chlorure conduit au composé substitué par un chlore terminal **3** à côté d'un peu de produit chloré non cyclisé **2**.

Les coordinats carboxylate « difficilement transférables » par contre donnent des produits éthyléniques, principalement le méthylène cyclopentane **5**, qui s'expliquent bien par l'oxydation du radical cyclique en équivalent-cation suivie de la perte d'un proton : « élimination oxydante » ([4]).

La présence simultanée de coordinats des deux types donne le produit cyclisé halogéné avec un meilleur taux de cyclisation. Ceci constitue un moyen très commode de réaliser la synthèse de composés cyclopentaniques hautement fonctionnalisés à partir de produits de départ très accessibles.

Les structures des produits sont en accord avec leurs spectres infrarouge et RMN. Celle de **3** a été confirmée en le transformant par l'éthylate de sodium dans l'alcool en la cyanolactone **9**. Celle ci a également été obtenue à partir du cyanoester **1** par époxydation de la double liaison (acide *p*-nitroperbenzoïque) et cyclisation ([9]) par l'éthylate de sodium dans l'alcool.

(*) Séance du 3 mars 1975.


([1]) Mémoire précédent n° 27 : *voir* (3 *b*).

([2]) M. JULIA et D. MANSUY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1678.

([3]) (*a*) M. JULIA, *Acc. Chem. Res.*, 4, 1971, p. 386; (*b*) M. JULIA, *J. Pure Applied Chem.* (à paraître).

([4]) J. K. KOCHI, *Free Radicals*, p. 591, Dekker, New York, 1972.

([5]) M. KHARASCH et G. SOSNOVSKY, *Tetrahedron*, 3, 1958, p. 97; H. A. P. DE JONGH, C. R. H. I. DE JONGE et W. J. MIJS, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 3160; T. KAUFFMANN, *Angew. Chem.*, 86, 1974, p. 321 et réf. citées.

([6]) (*a*) J. K. KOCHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5274; (*b*) E. M. KOSOWER, N. J. COLE, G. S. WU, D. E. CARDY et G. MEISTERS, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 587; (*c*) C. E. CASTRO, E. J. GAUGHAN et D. C. OWSLEY, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 587; (*d*) A. LORINZINI et C. WALLING, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 4008 et réf. citées.

([7]) E. I. HEIBA et R. M. DESSAU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 524; G. I. NIKISHIN, M. G. VINOGRADOV et G. P. IL'INA, *Synthesis*, 1972, p. 376 et réf. citées; J.-Y. LALLEMAND, *Tetrahedron Letters* (à paraître). M. Lallemand nous a communiqué ses résultats avant publication.

([8]) M. JULIA et M. MAUMY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2415 et 2427.

([9]) P. A. CRUICKSHANK et M. FISHAMN, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 4060.



*Laboratoire de Chimie,*
*École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comparaison de la stabilité du diphényl*-1.3 *benzo-c thiophène dicarboxylate d'éthyle*-4.7 *à celle de son analogue furannique. Nouvel accès à la dibenzopyrène*-3.4.9.10 *quinone*-5.8. Note (*) de MM. **Guy Freslon** et **Yves Lepage**, présentée par M. Léon Velluz.

Le diphényl-1.3 benzo-*c* thiophène dicarboxylate d'éthyle-4.7 est très stable alors que son analogue furannique ne l'est pas puisqu'il se dimérise dès sa formation. L'isobenzofuranne instable a pu être capté par divers philodiènes; l'un des produits formés a permis une nouvelle synthèse de la dibenzo-3.4.9.10 pyrènequinone-5.8.

Nous avons montré que le trans dibenzoyl-1.4 butadiène-1.3 ne donne pas de réaction du type Diels et Alder avec le *trans* dibenzoyléthylène, mais conduit à une toute autre réaction ([1]).

En conséquence, nous nous sommes proposé d'étudier l'action, sur le même philodiène, d'un autre diène porteur de groupements attracteurs d'électrons, en l'occurrence, le diester éthylique de l'acide *trans* muconique.

Remarquons qu'un autre diester de ce même diacide butadiénique a le même comportement que le butadiène ([2]) avec l'anhydride maléique.

En fait, le *trans* muconate d'éthyle réagit avec le trans dibenzoyléthylène pour donner le produit d'addition **1** (4). [Cristaux incolores; $C_{26}H_{26}O_6$, $F_{inst}$ 100°C; spectre infrarouge ([5]) (nujol) $\nu_{C=O}$ à 1 680 et 1 730 $cm^{-1}$].

Ce dernier composé a bien les propriétés attendues puisque, sous l'influence des acides, il se déshydrate et conduit au diphényl-1.3 dihydro-4.7 isobenzofuranne bis (carboxylate d'éthyle)-4.7 **2**. [Cristaux incolores; $C_{26}H_{24}O_5$, $F_{inst}$ 128°C; spectre ultraviolet ([5]) ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 325 nm, log ε = 4,3 et $\lambda_{max}$ = 332 nm, log ε = 4,3; spectre infrarouge (nujol) $\nu_{C=O}$ = 1 730 $cm^{-1}$].

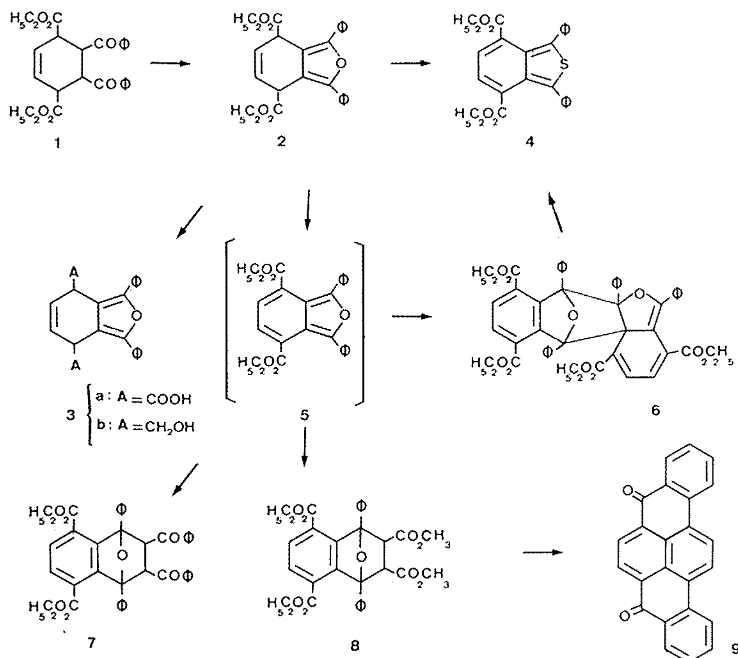
A cette occasion, nous avons préparé quelques dérivés du composé **2**, tout d'abord le diacide furannique **3** *a* (obtenu par hydrolyse acide du diester **2**). [Cristaux incolores; $C_{22}H_{16}O_5$; $F_{inst}$ 264°C, spectre ultraviolet ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 305 nm, log ε = 4,3 et $\lambda_{max}$ = 318 nm, log ε = 4,3; spectre infrarouge (nujol) $\nu_{C=O}$ à 1 680 $cm^{-1}$ et $\nu_{(OH)}$ à 3 000-2 500 $cm^{-1}$], ensuite le diol **3** *b* (réduction du diester **2** par l'aluminohydrure de lithium). [Cristaux incolores; $C_{22}H_{20}O_3$; $F_{inst}$ 160°C; spectre ultraviolet ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 334 nm, log ε = 4,3; spectre infrarouge $\nu_{(OH)}$ à 3 300 $cm^{-1}$], et son diester acétique [$C_{26}H_{24}O_5$; $F_{inst}$ 125°C; spectre ultraviolet ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 321 et 332 nm; log ε = 4,3; spectre infrarouge $\nu_{C=O}$ à 1 720 $cm^{-1}$].

L'action du soufre sur le composé furannique **2** conduit au diphényl-1.3 isobenzothiophène bis (carboxylate d'éthyle)-4.7 **4** nouveau: [cristaux jaunes; $C_{26}H_{22}O_4S$ $F_{inst}$; 180°C; spectre ultraviolet ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max}$ = 310 nm, log ε = 4,0 et $\lambda_{max}$ = 410 nm, log ε = 4,0; spectre infrarouge $\nu_{C=O}$ à 1 720 $cm^{-1}$].

Le composé thiophénique **4** est stable, par contre, le composé furannique correspondant **5** ne l'est pas et se dimérise dès qu'il est formé. En effet, le diphényl furanne **2**, par déshy-

drogénation (à l'aide du chloranile en xylène) ne conduit pas au composé **5**, mais à son dimère **6**. [Cristaux incolores; $(C_{26}H_{22}O_5)_2$; $F_{inst}$ 252°C; spectre ultraviolet ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{max} = 318$ nm, log $\varepsilon = 4{,}2$; spectre infrarouge (nujol) $\nu_{C=O}$ à 1 710 $cm^{-1}$.]

Le spectre de masse ([6]) indique un doublement moléculaire. Spectre de RMN ([7]), réf. T.M.S. : triplet à $0{,}73.10^{-6}$ (J = 7 Hz); à $1{,}35.10^{-6}$ (J = 7 Hz); quadruplet à $3{,}15.10^{-6}$ (J = 2 Hz); quadruplet à $4{,}3610.^{-6}$ (J = 2 Hz), singulet à $4{,}66.10^{-6}$ et à 4,9 multiplet, (22 protons aromatiques) entre 7,15 et $8.10^{-6}$.




La structure de ce dimère correspond donc bien à ses propriétés physiques; il convient de signaler qu'une structure de même type avait déjà été envisagée dans le cas d'un composé bien connu : le diphénylisobenzofuranne ([8]).

Notons que ce dimère donne bien le composé thiophénique **4**, par action du soufre à 270°C.

D'autre part, le dérivé du diphénylisobenzofuranne **5** a pu être capté au cours de la déshydrogénation du composé **2** par plusieurs philodiènes tels que l'anhydride maléique, le maléate de méthyle et le dibenzoyléthylène.

Avec ce dernier, le diester cétonique **7** a pu être isolé : [$C_{42}H_{34}O_7$; cristaux incolores, $F_{inst}$ 216°C, spectre infrarouge (nujol) $\nu_{C=O}$ à 1 680 et 1 730 $cm^{-1}$]; avec le maléate de méthyle, il s'est formé le diester méthylique **8** [$C_{32}H_{30}O_9$, cristaux incolores, $F_{inst}$ 169°C; spectre infrarouge (nujol) $\nu_{C=O}$ à 1 740 et 1 760 $cm^{-1}$], et avec l'anhydride maléique, l'anhydride correspondant au diester **8** [$C_{30}H_{24}O_8$, crisraux incolores, $F_{inst}$ 235°C, spectre infrarouge (nujol) $\nu_{C=O}$ à 1 780 et 1 860 $cm^{-1}$.]

Les structures du diester **8** et de l'anhydride correspondant ont pu être déterminées grâce à leurs propriétés chimiques. En effet, traitées par un acide fort (acide paratoluène-sulfonique) ces deux derniers composés conduisent l'un et l'autre à la dibenzopyrène-3.4.9.10 quinone-5.8 **9** décrite par Clar [3] et cela grâce à plusieurs réactions successives : hydrolyse, décarboxylation, suivie d'une déshydratation et cyclisation.

(*) Séance du 24 février 1975.

(1) G. Freslon et Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2105.

(2) K. Alder et H. Vagt, *Liebigs Ann.*, 571, 1950, p. 153.

(3) E. Clar, *Polycyclic Hybrocarbons*, 2, p. 153. Academic Press, New York, London, 1964. Notre composé a été identifié à un échantillon authentique aimablement fourni par M. le Professeur Clar.

(4) Les analyses ont été réalisées par M. Dorme et ses collaborateurs (Université de Paris VI) et par M. Leger des Laboratoires Roger Bellon.

(5) Les spectres infrarouges et ultraviolets sont enregistrés sur appareils « Perkin Elmer » 337 et 137 U.V.

(6) Le spectre de masse a été effectué par M. Barbier, Laboratoire de M. le Professeur Maurel, U. E. R. des Sciences, Poitiers.

(7) Le spectre de RMN et son interprétation sont dus à l'obligeance de M. le Professeur Basselier et M^lle^ Convert (Université de Paris VI).

(8) A. Shönberg et A. Mustafa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4576.

*Laboratoire de Chimie organique A,*
*U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,*
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagramme de phases du système* $CuFe_2O_4$-$CuAl_2O_4$. Note (*) de MM. **Pierre Foulatier**, **Michel Lenglet** et **Jean-Claude Tellier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diagramme de phases du système $CuFe_2O_4$-$CuAl_2O_4$ est établi de la température ambiante à 500°C par diffraction X en température et par analyse thermique différentielle. Un étroit domaine biphasé sépare les domaines tétragonal et cubique. La connaissance du diagramme de phases permet de relier les températures du point de Curie à la structure cubique.

Delorme [1] a publié l'analyse paramétrique de la solution solide $CuFe_{2-s}Al_sO_4$ et déterminé quelques distributions cationiques. La présente étude a pour but d'établir le diagramme de phases du système $CuFe_2O_4$-$CuAl_2O_4$ au moyen de nouvelles méthodes d'investigation permettant de préciser l'étude structurale.

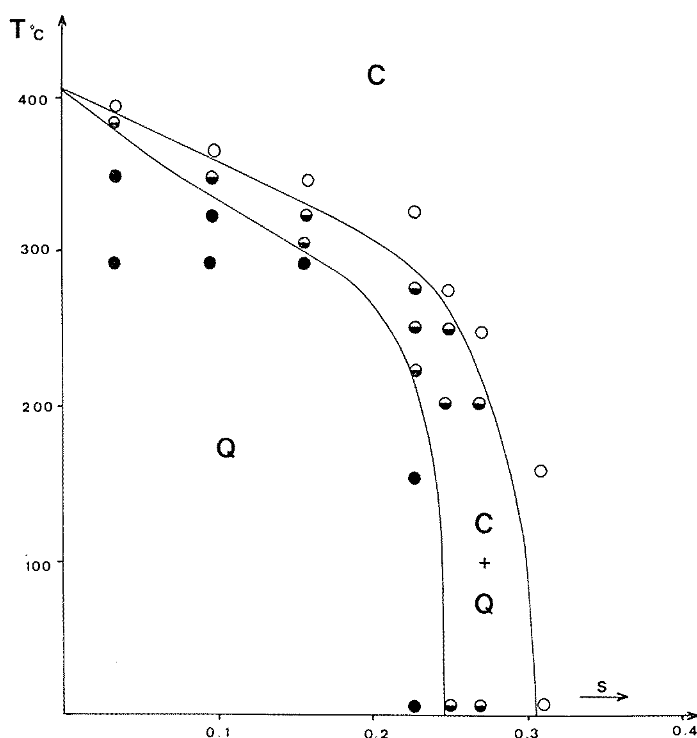



Fig. 1

Les échantillons sont obtenus par la calcination des nitrates suivie de recuits à 800°C entrecoupés de broyages fins. A l'issue du dernier recuit, les produits sont refroidis sous oxygène à la vitesse de 10°C/h.

L'analyse radiocristallographique confirme les résultats de Delorme ([1]) quant aux limites des différents domaines :

$0 \leqq s < 0{,}25$, structure tétragonale,

$0{,}25 \leqq s \leqq 0{,}30$, domaine biphasé,

$s > 0{,}30$, structure cubique spinelle.

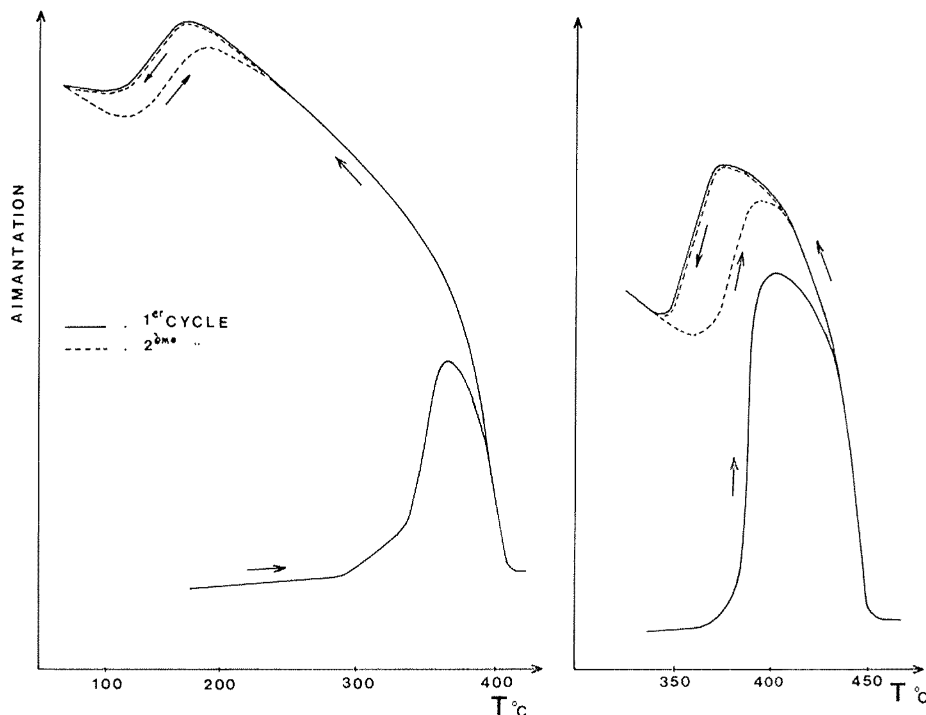



Fig. 2

Le diagramme de phases est tracé, de la température ambiante à 500°C sous pression atmosphérique normale, à partir des résultats de

— l'analyse thermique différentielle, effectuée sur un appareillage Setaram équipé pour réaliser simultanément A. T. D. et A. T. G. (vitesse de chauffage et de refroidissement : 300°C/h);

— la diffraction des rayons X en température avec la radiation $K_\alpha$ du cobalt;

— l'analyse thermomagnétique (vitesse de chauffage et de refroidissement : 100°C/h).

Les courbes d'analyse thermique différentielle des échantillons relatifs aux valeurs de « $s$ » comprises entre 0 et 0,20 mettent en évidence deux transformations entre 300 et 500°C.

Le signal correspondant à la température la plus élevée est lié à la disparition du ferrimagnétisme; cela est vérifié par les résultats de l'analyse thermomagnétique.

Le second signal, endothermique au chauffage, exothermique au refroidissement, indique la transformation $Q \rightarrow C$; ces signaux s'atténuent beaucoup plus rapidement sur les courbes de refroidissement pour disparaître à partir de $s = 0,10$.

Le tableau I présente les températures de début du signal relatif à cette dernière transformation.

TABLEAU I

| | *s*............. | 0 | 0,04 | 0,08 | 0,10 | 0,16 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Température (°C) | chauffage.......... | 405 | 376 | 367 | 362 | 356 |
| | refroidissement..... | 397 | 377 | 365 | – | – |

Les essais de diffraction X en température suivant la méthode des paliers, corroborent les résultats précédents et montrent l'existence du domaine biphasé. La variation de la déformation quadratique *c/a* du composé $CuFe_{1,96}\,Al_{0,04}\,O_4$ en fonction de la température (1,060 à 20°C; 1,055 à 200°C; 1,048 5 à 300°C; 1,042 à 350°C) est identique à celle du composé $CuFe_{1,85}\,Al_{0,15}\,O_4$ étudié par S. Miyahara ([2]).

La connaissance du diagramme de phases (*fig.* 1) permet de relier les températures du point de Curie à la structure : les températures mentionnées dans le tableau II sont toutes relatives aux composés cubiques.

TABLEAU II

| *s*.. | 0 | 0,04 | 0,08 | 0,10 | 0,12 | 0,16 | 0,20 | 0,23 | 0,27 | 0,30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (°C).... | 480 | 472 | 464 | 450 | 445 | 430 | 416 | 406 | 396 | 386 |

La figure 2 présente la variation de l'aimantation en fonction de la température pour les composés $CuFe_{1,90}\,Al_{0,10}\,O_4$ et $CuFe_{1,77}\,Al_{0,23}\,O_4$.

L'augmentation d'aimantation observée au chauffage (premier cycle) pour tous les échantillons quadratiques et du domaine biphasé résulte de l'aimantation à chaud ([3]) et de la transformation quadratique - cubique qui s'accompagne d'une migration des ions des sites octaédriques vers les sites tétraédriques. Le deuxième cycle, et les suivants réversibles, mettent en évidence la transformation $Q \rightarrow C$ [([4]), ([5])].

Pour les mixtes proches du ferrite cuivrique tels $CuFe_{1,90}\,Al_{0,10}\,O_4$, les valeurs de la température de transformation cristallographique indiquées par les différentes méthodes d'analyse concordent.

Pour les composés proches du domaine biphasé tels $CuFe_{1,77}\,Al_{0,23}\,O_4$, nous constatons un décalage entre les températures observées au moyen de la diffraction des rayons X et de l'analyse thermomagnétique.

Une publication ultérieure associera ces résultats à l'étude, sur des échantillons refroidis lentement et trempés, de la distribution cationique déduite de l'analyse magnétique (mesure

des moments magnétiques moléculaires à saturation et spectrométrie Mössbauer), de l'étude de l'absorption dans le visible et le proche infrarouge et de la mesure d'intensité des raies de diffraction X.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) C. Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.
(2) S. Miyahara, *J. Phys. Soc. Jap.*, 17, 1962, p. 181.
(3) A. Michel, *Thèse*, Paris, 1937; *Ann. Chimie*, 8, 1937, p. 317.
(4) K. Stierstadt, H. Benz et H. Rechenberg, *Proc. Inter. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 609.
(5) J. Mexmain, *Thèse*, Paris, 1968.

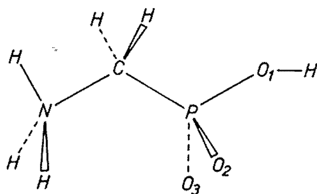
P. F. et. M L. :
*Institut national supérieur,*
*de Chimie industrielle de Rouen,*
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*

J.-C. T. :
*Laboratoire de Travaux pratiques*
*de Chimie minérale C* 3,
Bât. F,
*Université Pierre-et-Marie-Curie*
*(Paris VI),*
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du champ de force de l'acide amino méthyl phosphonique dans sa forme stable.* Note (*) de M[lle] **Chantal Garrigou-Lagrange** et M. **Christian Destrade**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Le champ de force de valence de l'acide amino méthyl phosphonique, dans sa forme cristalline stable, a été déterminé en utilisant les spectres de vibration de six dérivés isotopiques.

L'intérêt que prennent, dans le domaine biologique, les composés possédant une liaison carbone-phosphore (1) nous a amenés, depuis déjà quelques années, à entreprendre une étude des spectres de vibration de quelques acides amino phosphoniques [(2) à (5)]. Nous avons, en outre, débuté un travail sur les relations entre




Structure géométrique de l'AMPh.

$\lambda\, PO_1 = 1,56$ Å; $\lambda\, PO_2 = 1,51$ Å; $\lambda\, PO_3 = 1,49$ Å; $\lambda\, OH = 0,8$ Å;
$\lambda\, CN = 1,48$ Å; $\lambda\, CP = 1,81$ Å; $\lambda\, NH = 1,0$ Å; $\lambda\, CH = 1,09$ Å;

$\widehat{O_1PC} = 104°8$; $\widehat{O_2PC} = 106°8$; $\widehat{O_3PC} = 109°1$; $\widehat{HO_1P} = 110°6$;

$\widehat{O_1PCPCN} = -59°18$; $\widehat{HO_1PO_1PC} = -60°$.

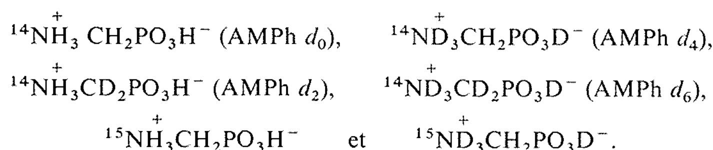
Les angles autour des atomes N et C ont été pris tétraédriques, les groupements $NH_3$ et $CH_2$ en quinconces.

la structure et la réactivité biochimique d'analogues phosphoniques des peptides, du type $H_3\overset{+}{N}(CH_2)_m\,CONH\,(CH_2)_n\,PO_3H^-$, *m* et *n* étant égaux à 1 ou à 2. Nous nous proposons de déterminer la conformation de ces composés à l'aide de la méthode que nous avons récemment mise au point dans le cas de la glycine et des oligoglycines [(6), (7)] qui utilise le calcul des modes normaux de vibration. Pour ce faire, il est indispensable de connaître avec précision le champ de force du groupement $C-PO_3H^-$. Nous avons donc recherché le champ de force de l'acide amino phosphonique le plus simple, l'acide amino méthyl phosphonique ou AMPh dans sa forme cristalline stable (forme β) dont la structure est connue depuis peu (8).

Après avoir présenté les données expérimentales que nous avons utilisées, nous exposerons notre méthode de calcul et nos résultats.

Données expérimentales. — La géométrie utilisée est celle de l'AMPh β déterminée par Darriet et coll. (8) et représentée sur la figure.

Le calcul a été basé sur les fréquences des six dérivés isotopiques suivants :



$^{14}\overset{+}{N}H_3\,CH_2PO_3H^-$ (AMPh $d_0$), $^{14}\overset{+}{N}D_3CH_2PO_3D^-$ (AMPh $d_4$),

$^{14}\overset{+}{N}H_3CD_2PO_3H^-$ (AMPh $d_2$), $^{14}\overset{+}{N}D_3CD_2PO_3D^-$ (AMPh $d_6$),

$^{15}\overset{+}{N}H_3CH_2PO_3H^-$ et $^{15}\overset{+}{N}D_3CH_2PO_3D^-$.

Seuls les modes de vibration de fréquence inférieure à 1 700 $cm^{-1}$ seront considérés dans cette Note.

Méthode de calcul. — Les coordonnées utilisées pour les groupements $\overset{+}{N}H_3$, $CH_2$ et le squelette NCP sont celles de la glycine ([6]).

Pour le groupement $PO_3H^-$, nous avons tout d'abord employé des coordonnées internes. La considération des vecteurs amplitude attachés à chacune des coordonnées dans chaque mode de vibration nous a conduits à adopter un système de coordonnées de groupe analogue à celui de l'ion $CH_3PO_3^{--}$ ([9]).

Comme dans le cas de la glycine ([6]), nous avons supposé l'ion AMPh isolé dans le réseau. Nous avons utilisé un champ de force de valence et la méthode décrite par Wilson et coll. ([10]).

L'énergie potentielle est écrite dans la même approximation que la matrice de l'énergie cinétique G, c'est-à-dire en posant nulles les constantes de force d'interaction entre vibrateurs sans atome commun.

L'étude comparative de tous les effets isotopiques H-D et $^{14}N$-$^{15}N$ a permis d'améliorer notre champ de force de départ.

Tableau I

*Constantes de force de l'acide amino méthyl phosphonique*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$ CN | 4,5 | $t$ $NH_3$ | 0,04 | $r_\perp$ $PO_3$ | 1,1 |
| $\nu$ PC | 3,32 | $\nu_s$ $PO_3$ | 6,9 | $t$ $PO_3$ | 0,03 |
| $\delta$ NCP | 1,55 | $\nu'_s$ $PO_3$ | 5,53 | $\delta$ OH | 0,56 |
| $\delta_s$ $NH_3$ | 0,59 | $\nu_a$ $PO_3$ | 7,09 | $\gamma$ OH | 0,077 |
| $\delta'_s$ $NH_3$ | 0,574 | $\delta_s$ $PO_3$ | 1,7 | $\delta$ $CH_2$ | 0,548 |
| $\delta_a$ $NH_3$ | 0,553 | $\delta'_s$ $PO_3$ | 1,435 | $w$ $CH_2$ | 0,67 |
| $r_\parallel$ $NH_3$ | 0,713 | $\delta_a$ $PO_3$ | 1,7 | $t$ $CH_2$ | 0,645 |
| $r_\perp$ $NH_3$ | 0,731 | $r_\parallel$ $PO_3$ | 1,2 | $r$ $CH_2$ | 0,493 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\nu$ CN $-\delta_s$ $NH_3$ | −0,25 | $\nu'_s$ $PO_3$ $-\delta$ OH | 0,1 |
| $\nu$ CN $-\delta$ $CH_2$ | −0,272 | $\delta_a$ $PO_3$ $-\gamma$ OH | 0,07 |
| $\nu$ CN $-w$ $CH_2$ | 0,371 | $\nu$ PC $-r_\parallel$ $NH_3$ | 0,093 |
| $\nu$ PC $-\delta$ $CH_2$ | −0,143 | $t$ $NH_3$$-r_\perp$ $PO_3$ | −0,05 |
| $\nu$ PC $-w$ $CH_2$ | −0,154 | $t$ $NH_3$$-r$ $CH_2$ | 0,01 |
| $\nu$ PC $-\nu_s$ $PO_3$ | 0,2 | $r_\perp$ $NH_3$$-r$ $CH_2$ | 0,0345 |
| $\nu$ PC $-\delta_s$ $PO_3$ | −0,5 | $r_\perp$ $NH_3$$-t$ $CH_2$ | 0,1 |
| $\nu_s$ $PO_3$$-\delta$ OH | 0,3 | $r_\parallel$ $NH_3$$-w$ $CH_2$ | −0,045 |

Les constantes de force des liaisons sont exprimées en mdyn.Å, celles des angles en mdyn.Å.$rad^{-2}$ et les interactions angle-liaison en mdyn.$rad^{-1}$.

TABLEAU II

*Fréquences et vibrations normales de l'AMPh $d_0$.*

| ν (cm⁻¹) obs | ν (cm⁻¹) calc | $\Delta\nu^{15}$ N (*) obs | $\Delta\nu^{15}$ N (*) calc | Répartition d'énergie potentielle | Attribution ([4]) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 650 | 1 645 | 1,5 | 1,4 | 91 $\delta'_s$ ($NH_3$) | $\delta_d$ ($NH_3$) |
| 1 622 | 1 618,5 | 1 | 1,1 | 89 $\delta_a$ ($NH_3$) | |
| 1 528 | 1 526 | 5,5 | 8,4 | 95 $\delta_s$ ($NH_3$) | $\delta_s$($NH_3$) |
| 1 443 | 1 438 | 0,4 | 0,3 | 86 δ ($CH_2$) | δ ($CH_2$) |
| 1 342 | 1 340 | 2,5 | 1,8 | 76 *w* ($CH_2$) 10 δ ($CH_2$) | *w* ($CH_2$) |
| 1 314 | 1 298,5 | 4,5 | 3 | 42 *t* ($CH_2$), 19 $r_\perp$ ($NH_3$), 17 δ (OH) | *t* ($CH_2$) |
| 1 301<br>1 283 | 1 287,5 | 0,5<br>1 | 1,7 | 66 δ (OH), 11 *t* ($CH_2$) | δ (OH) |
| 1 216,5<br>1 172 | 1 184,5 | 1<br>0 | 0,7 | 64 $\nu_a$ $(PO)_3$, 14 δ (OH) | $\nu_d$ ($PO_3$) |
| 1 112 | 1 117 | 3,5 | 4,8 | 53 $r_\parallel$ ($NH_3$), 16 *w* ($CH_2$), 13 ν (CN) | *r* ($NH_3$) |
| – | 1 085,5 | – | 1,8 | 41 $r_\perp$ ($NH_3$), 34 *t* ($CH_2$) | – |
| 1 078<br>1 035 | 1 028,5 | 1<br>3 | 5,4 | 47 ν (CN), 18 $\nu'_s$ $PO_3$ | $\nu_d$ $PO_3$ |
| 1 006,5 | 1 005 | 11,5 | 3,6 | 58 $\nu'_s$ $PO_3$, 24 ν (CN) | ν (CN) |
| 932 | 929 | 2 | 0,2 | 84 $\nu_s$ $PO_3$, 11 ν (PC) | $\nu_s$ ($PO_3$) |
| 872 | 867,5 | 0 | 0,2 | 95 γ (OH) | γ (OH) |
| 822 | 837 | 0 | 0,1 | 51 *r* ($CH_2$), 22 *t* ($NH_3$), 13 $r_\perp$ ($NH_3$) | *r* ($CH_2$) |
| 732<br>726,5 | 750 | 1<br>0,7 | 0 | 61 ν (PC), 19 δ (NCP), 11 $\nu_s$ ($PO_3$) | ν (PC) |
| 546<br>539 | 537 | 1,2<br>1 | 0,4 | 74 $\delta_s$ ($PO_3$), 11 δ (NCP) | $\delta_s$ ($PO_3$) |
| 509 | 486 | 1 | 0,1 | 92 $\delta_a$ ($PO_3$) | $\delta_d$ ($PO_3$) |
| 467,5<br>453 | 468 | 1<br>0,5 | 0 | 67 $\delta'_s$ ($PO_3$), 10 *t* ($NH_3$) | $\delta_d$ $PO_3$ |
| 481<br>(**) | 440 | 0 | 0,3 | 53 *t* ($NH_3$), 18 *r* ($CH_2$), 15 $\delta'_s$ ($PO_3$), 15 $r_\parallel$ ($PO_3$) | *t* $NH_3$ |
| 397<br>363,5 | 365,5 | 4<br>3,5 | 4,1 | 25 δ (NCP), 32 $r_\perp$ ($PO_3$), 15 ν PC, 10 ν (CN) | δ (NCP) |
| 333,5<br>313 | 338 | 0<br>0 | 0,2 | 48 $r_\parallel$ ($PO_3$), 19 $r_\perp$($PO_3$) | $r_\parallel$ ($PO_3$)<br>(***) |
| 252 | 243,5 | 3 | 2 | 44 $r_\perp$ ($PO_3$), 22 $r_\parallel$ ($PO_3$). 28 δ (NCP) | $r_\perp$ $PO_3$<br>(***) |
| – | 139,5 | – | 1,3 | 81 *t* ($PO_3$), 11 *r* ($CH_2$) | – |

(*) Les valeurs indiquées dans ces colonnes correspondent à l'abaissement de fréquence observé pour le dérivé $^{15}$N par rapport au dérivé $^{14}$N.

(**) Observé à −180°C.

(***) Attributions différentes de celles données dans ([4]) (*cf.* texte).

Nous n'avons pas effectué de raffinement du champ de force obtenu : en effet, de nombreux modes de vibration se présentent dans le spectre sous forme de doublets dus à des effets Davydov, l'écart entre les bandes pouvant atteindre 40 à 50 cm$^{-1}$.

RECHERCHE DU CHAMP DE FORCE DE L'AMPh. — Nous avons transféré le champ de force des groupements $^{+}NH_3$ et $CH_2$ de la glycine (6). Pour le groupement $C-PO_3H^-$, nous avons utilisé comme point de départ les valeurs de l'ion $CH_3PO_3^{--}$ (9) et cherché par tâtonnements celles mettant en jeu le groupement OH. Nous avons ensuite perturbé ce champ de force pour obtenir le meilleur accord possible entre les fréquences calculées et observées pour les dérivés hydrogénés et deutériés. Cependant, le calcul nous a conduits à changer l'interprétation de la vibration $r_\perp$ $PO_3$ de 380 $cm^{-1}$ (4) à 250 $cm^{-1}$; l'abaissement de fréquence de cette absorption par substitution de $^{14}N$ par $^{15}N$ est d'ailleurs cohérent avec ce résultat.

En outre, afin de mieux rendre compte de l'ensemble des effets isotopiques, il a été nécessaire d'introduire les constantes d'interaction suivantes :

$$f[t(NH_3), r_\perp(PO_3)], \quad f[\delta(OH), \nu_s(PO_3)],$$
$$f[\delta(OH), \nu'_s(PO_3)] \quad \text{et} \quad f[\delta(NCP), r_{\parallel}(PO_3)].$$

Le champ de force final est donné sur le tableau I. Sur le tableau II sont reportés à titre d'exemple les fréquences et les effets isotopiques $^{14}N$-$^{15}N$ calculés et observés ainsi que la répartition d'énergie potentielle de l'AMPh $d_0$ et l'interprétation que nous avions proposée précédemment.

A la suite de ce travail, nous avons commencé à calculer les modes normaux du dipeptide glycyl AMPh, de formule $H_3\overset{+}{N}CH_2CONHCH_2PO_3H^-$.

Les premiers résultats obtenus en partant des champs de force de la diglycine (7) et de l'AMPh permettent de penser que les résultats présentés dans ce mémoire sont effectivement transférables aux phosphonopeptides.

(*) Séance du 3 mars 1975.

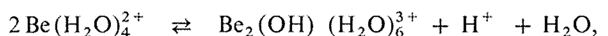
(1) J. S. KITTREDGE et E. ROBERTS, *Science*, 164, 1969, p. 37.
(2) B. DUPUY et C. CARRIGOU-LAGRANGE, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 632.
(3) C. DESTRADE, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1969.
(4) C. GARRIGOU-LAGRANGE et C. DESTRADE, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1646.
(5) C. DESTRADE et C. GARRIGOU-LAGRANGE, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 2103.
(6) C. DESTRADE, C. GARRIGOU-LAGRANGE et M. T. FOREL, *J. Mol. Struct.*, 10, 1971, p. 203.
(7) C. DESTRADE, E. DUPART, M. JOUSSOT-DUBIEN et C. GARRIGOU-LAGRANGE, *Canad. J. Chem.*, 52, 1974, p. 2590.
(8) M. DARRIET, J. DARRIET, A. CASSAIGNE et E. NEUZIL, *Acta Crystallogr.* 31, 1975, p. 469.
(9) M. T. FOREL, C. DESTRADE et C. GARRIGOU-LAGRANGE, *J. Chim. Phys*, 66, 1969, p. 1991
(10) E. B. WILSON, J. C. DECIUS et P. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York, 1955.

*Centre de Recherches Paul Pascal,*
*Domaine universitaire,*
33405 *Talence.*

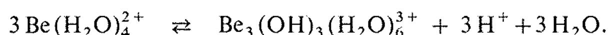
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrométrie infrarouge et Raman des solutions aqueuses de chlorure de béryllium à différents* pH. Note (*) de MM. **François Bertin** et **Jean Derouault**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les spectres infrarouges et Raman de solutions de chlorure de béryllium dans l'eau légère et dans l'eau lourde ont été enregistrés à diverses acidités. L'équilibre entre les espèces hydratées et hydrolysées est mis en évidence, et les fréquences caractéristiques de ces dernières sont attribuées.

Il est généralement admis [(1), (4)] qu'en solution aqueuse, les ions $Be^{2+}$ sont tétrahydratés en milieu acide, cependant Marques (5) a fait récemment état d'un ion $Be(H_2O)_6^{2+}$. D'après la plupart des auteurs [(6), (7)], lorsque le pH augmente, les réactions d'hydrolyse de la solution acide conduisent aux équilibres :

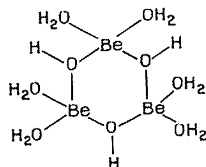


$$2\,Be(H_2O)_4^{2+} \rightleftarrows Be_2(OH)(H_2O)_6^{3+} + H^+ + H_2O,$$



$$3\,Be(H_2O)_4^{2+} \rightleftarrows Be_3(OH)_3(H_2O)_6^{3+} + 3\,H^+ + 3\,H_2O.$$

Cette dernière espèce, principal produit de l'hydrolyse, a probablement la structure d'un trimère cyclique analogue à celle qui a été observée par étude radiocristallographique du complexe de béryllium avec l'acide pyridine-2 carboxylique : $Be_3(OH)_3A_3$ (8). L'hydrolyse complète conduit à la précipitation de l'hydroxyde $[Be(OH)_2]_n$.




Jusqu'à ce jour cependant, aucune étude spectrale n'avait été entreprise pour confirmer ces résultats obtenus essentiellement par des techniques potentiométriques, polarographiques ou cryométriques.

Nous avons donc tenté d'analyser par spectrométrie infrarouge et Raman les solutions 0,5 et 1 M en $BeCl_2$ dans l'eau légère et dans l'eau lourde, à différents pH, afin de repérer et d'attribuer les bandes caractéristiques des espèces identifiées par potentiométrie. En spectrométrie infrarouge, le domaine observable est compris entre 1 550 et 900 $cm^{-1}$ dans l'eau légère et entre 1 200 et 700 $cm^{-1}$ dans l'eau lourde à cause de l'absorption du solvant. En milieu acide, on note la présence d'une absorption située à 990 $cm^{-1}$, déplacée par deutériation à 840 $cm^{-1}$ (rapport isotopique 1,18). Lorsque le pH augmente, cette bande est progressivement remplacée par une autre située à 1 170 $cm^{-1}$ dans $H_2O$ et à 930 $cm^{-1}$ dans $D_2O$ (rapport isotopique 1,26); la modification du spectre est complète pour un pH supérieur à 2,5 (*fig.* 1).

Dans la suite de la Note, nous désignerons par P la bande polarisée, par dP la bande dépolarisée, par R la bande active en Raman et par IR la bande active en infrarouge.

Par spectrométrie Raman on remarque, dans les solutions acides, la présence de deux bandes de basse fréquence, situées à 534 (P) et à 357 $cm^{-1}$ (dP), déplacées par deutériation

à 512 (P) et à 330 $cm^{-1}$ (dP). A pH plus élevé, compris entre 1,5 et 5, ces bandes font place à deux autres situées à 515 et 415 $cm^{-1}$, toutes deux polarisées et déplacées par deutériation à 505 et 395 $cm^{-1}$ (*fig.* 2). Ces raies sont également présentes dans les spectres des solutions chlorhydriques ou perchloriques préparées à partir aussi bien d'oxyde de béryllium que de $BeCl_2$ [9]. Cependant certains spectres d'échantillons préparés à partir de l'oxyde présentent deux bandes parasites à 1 058 et 986 $cm^{-1}$, probablement dues à des impuretés car elles sont observées également sur les spectres de l'oxyde solide.

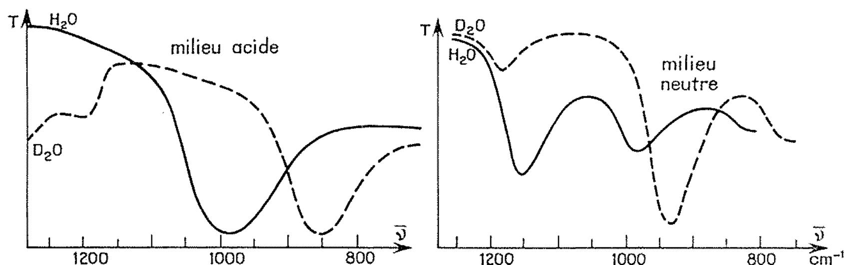



Fig. 1. — Spectres infrarouges des solutions de $BeCl_2$ 0,5 M. Spectromètre P. E. 457, faces Irtran-2, joint de 25 μ; compensation par cellule $H_2O$ ou $D_2O$; enregistrement limité aux régions où le solvant transmet plus de 15 % de l'énergie.

DISCUSSION. — *Analyse des spectres du cation hydraté.* — On admet que le cation $Be(H_2O)_4^{2+}$ a une structure tétraédrique. Le dénombrement des vibrations de $BeO_4$, en supposant une symétrie $T_d$, est le suivant : 1 $A_1$ (R, P), 1 E (R, dP), 2 $F_2$ (IR, R, dP). Ainsi la raie Raman polarisée observée à 534 $cm^{-1}$ dans l'eau légère est attribuable au mode $\nu_1$ ($A_1$), d'autant plus que l'ampleur du déplacement isotopique (1,045) est proche de celui que l'on attend pour une telle vibration : $\sqrt{20/18} = 1{,}054$.

La vibration repérée à 357 $cm^{-1}$ serait attribuable au mode $\nu_4$ ($F_2$), les deux autres vibrations E et $F_2$ étant inobservées dans ces conditions.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons entrepris l'étude spectrale d'un sel de béryllium à l'état tétrahydraté : $BeSO_4$, 4 $H_2O$ et de son dérivé deutérié. Les spectres infrarouges obtenus par pastillage des composés dans KBr font apparaître les fréquences suivantes : 780 et 325 $cm^{-1}$ déplacées par deutériation à 770 et 307 $cm^{-1}$, attribuables aux vibrations $\nu_3$ ($F_2$) et $\nu_4$ ($F_2$) du groupement $BeO_4$. Les autres bandes observées correspondent aux vibrations de l'ion sulfate ou aux mouvements *rocking*, *twisting* et *wagging* des molécules d'eau de coordination compliquées par des éclatements de corrélation. Certains de ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Grigor'ev et coll. [[3], [10]], mais nous n'avons pas retrouvé la bande à 859 $cm^{-1}$ que ces auteurs avaient observée sur le spectre de l'hydrate et attribuée à la $\nu_3$ ($F_2$) de $BeO_4$; d'autre part, il est impossible, comme le font ces auteurs, d'attribuer la bande à 975 $cm^{-1}$ à la vibration $\nu_1$ ($A_1$) du groupement $SO_4^{2-}$, car cette bande se déplace par deutériation à 850 $cm^{-1}$ : elle ne peut être due qu'à un mouvement de libration des molécules d'eau de coordination de l'ion $Be^{2+}$, elle est analogue à celle que nous avons repérée sur les solutions aqueuses, à la même fréquence, par spectrométrie infrarouge. Notons qu'une raie Raman de très faible intensité a été repérée à 780 $cm^{-1}$ par Marques [5] sur les spectres Raman des solutions aqueuses très concentrées de $BeSO_4$.

*Analyse des spectres du complexe hydroxylé cyclique.* — Le nombre de bandes Raman observées étant faible en raison des conditions expérimentales, cette analyse ne peut être que partielle. On attend dans cette région : (*a*) la respiration du cycle $Be_3O_3$, (*b*) un mode de valence - déformation analogue à la $\nu_6$ ($B_{1u}$) du benzène ([11]), (*c*) la valence symétrique de $BeO_2$ en phase, (*d*) la déformation de $BeO_2$ en phase. Les déplacements isotopiques suggèrent d'attribuer la bande à 515 $cm^{-1}$ à la vibration (*a*) ou (*b*) et la bande à 415 $cm^{-1}$ à (*c*). Nous pensons que la bande infrarouge à 1 170 $cm^{-1}$ est due à une déformation des groupements Be—O—H du cycle hydroxylé, en accord avec certains résultats antérieurs ([12]).

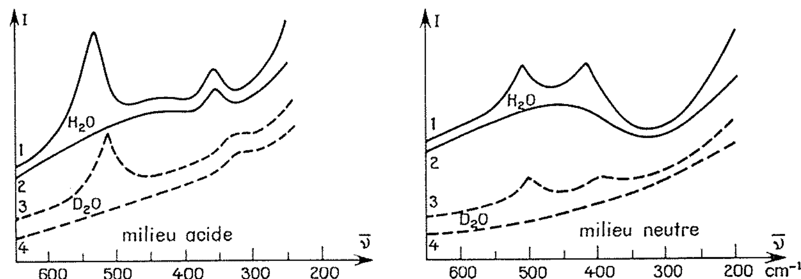



Fig. 2. — Spectres Raman des solutions de $BeCl_2$ O,5 M. Laser S. P. 165, 488 nm. Spectromètre Pho Coderg, F 6 $cm^{-1}$; montage polarisation 6/7 : spectres 1 et 3 : $I_{\parallel} + I_{\perp}$, spectres 2 et 4 : $2\,I_{\perp}$.

CONCLUSION. — L'analyse des spectres infrarouges et Raman de solutions aqueuses de chlorure de béryllium permet de suivre le déplacement de l'équilibre entre le complexe hydraté $Be(4\,H_2O)^{2+}, 2\,Cl^-$ et le produit d'hydrolyse $Be_3(OH)_3(H_2O)_6^{3+}, 3\,Cl^-$. Les fréquences observées sont compatibles avec une structure tétraédrique pour le premier cation et une forme cyclique pour le second.

(*) Séance du 3 mars 1975.

([1]) R. E. Connick et D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, 39, (5), 1963, p. 1349.
([2]) A. Fratiello, R. E. Lee, V. M. Nisnida et R. E. Schuster, *J. Chem. Phys.*, 48, (8), 1968, p. 3705.
([3]) V. A. Sipachev et A. I. Grigor'ev, *Zh. Strukt. Khim.*, 10, (5), 1969, p. 820.
([4]) A. da Silveira, M. A. Marques et N. M. Marques, *Molecular Physics*, 9, 1965, p. 271.
([5]) M. A. Marques, B. Oksengorn et B. Vodar, *Advances in Raman Spectroscopy*, 1, Heyden and Son, London, 1972, p. 585.
([6]) H. Kakihana et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 985.
([7]) F. Bertin et G. Thomas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3467.
([8]) R. Faure, F. Bertin, H. Loiseleur et G. Thomas-David, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 462.
([9]) F. Bertin, G. Thomas et J.-C. Merlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2393.
([10]) A. I. Grigor'ev, V. A. Sipachev et A. V. Novoselova, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 160, (2), 1965, p. 383.
([11]) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 2, 2e ed., 1945, Van Nostrand C°.
([12]) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience Ed., 1970, p. 168.

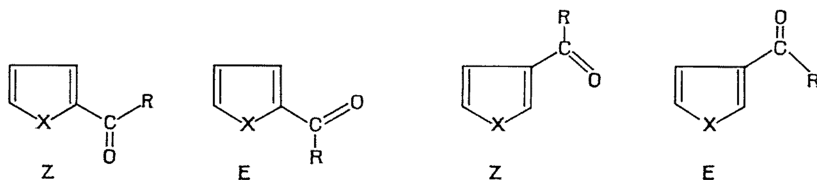
F. B. :
*Laboratoire de Chimie analytique* II,
*Université Lyon* I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*

J. D. :
*Laboratoire de Spectrométrie infrarouge,*
*associé au C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux* I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse conformationnelle d'acyl-2 et d'acyl-3 sélénophènes et d'acyl-2 tellurophènes à l'aide de l'infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de M. **Claude G. Andrieu**, M^me^ **Danielle Debruyne** et M. **Yves Mollier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous précisons ici les conformations privilégiées ainsi que les effets inducteur et mésomère au sein des groupes sélénoyle et telluroyle-2, pour les composés suivants : le formyl-2 sélénophène, l'acétyl-2 sélénophène, le formyl-3 sélénophène, l'acétyl-3 sélénophène, le formyl-2 tellurophène et l'acétyl-2 tellurophène.

Le sélénophène et le tellurophène possédant, comme le furanne et le thiophène, un caractère aromatique incontestable ([1]), les acyl sélénophènes et tellurophènes présentent très probablement une ou deux conformations planes privilégiées; des études antérieures l'ont bien montré dans le cas des acyl furannes et thiophènes ([2]). D'ailleurs la forte intensité des bandes infrarouges ν (C=O) et ν (C=C) montre que, comme dans les autres séries, la forte conjugaison cycle-carbonyle entraîne la quasi planéité de l'ensemble conduisant aux conformations privilégiées Z et E suivantes :




**1** X = Se, R = H;
**2** X = Se, R = $CH_3$;
**5** X = Te, R = H;
**6** X = Te, R = $CH_3$;
**3** X = Se, R = H;
**4** X = Se, R = $CH_3$;

**1** et **2** existeraient surtout sous la forme Z (OX *cis*) [([3]), ([4])]; il n'a jamais été indiqué de conformation préférentielle pour **3** et **4**; **5** et **6** présenteraient respectivement 79 et 47 % de forme Z selon H. Lumbroso et coll. ([5]) ou 96 et 90 % selon S. Caccamese et coll. ([4]).

Pour déterminer la conformation des formyl-3 sélénophène **3** et acétyl-3 sélénophène **4** nous avons utilisé, en RMN les effets paramagnétiques du tris (heptafluoro-1.1.1.2.2.3.3 diméthyl-7.7 octanedionato-4.6) europium Eu $(Fod)_3$ déjà décrits pour **1**, **2**, **5** et **6** ([4]), et obtenu les résultats rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

*Couplages et déplacements paramagnétiques induits par* Eu $(Fod)_3$

| | R = | $J_{CHO-H_5}$ | $\Delta\delta H_2$ $(10^{-6})$ | $\Delta\delta H_4$ $(10^{-6})$ | $\Delta\delta H_5$ $(10^{-6})$ | $\Delta\delta H_3$ $(10^{-6})$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_4$, COR, $H_5$, Se, $H_2$ | H **3** | 0,9 Hz | 6,8 | 12,7 | 3,9 | 16,8 ($H_{ald}$) |
| | $CH_3$ **4** | | 8,8 | 11,5 | 2,9 | 13,4 ($CH_3$) |

Valeurs Δδ extrapolées pour une solution 0,1 M de composé carbonylé et 0,1 M de chélate.

On constate que le proton 2 est nettement moins déplacé vers les champs faibles que le proton 4, ce qui prouve la prépondérance de la forme E (OSe *trans*) : résultat confirmé par la valeur du couplage $J_{CHO-H_5}$ pour le produit **3**. En première analyse, il existerait, à 30°C au moins 85 % de forme E (OSe *trans*) pour **3**, et 70 % pour le composé **4**. Nous préciserons ces pourcentages dans un mémoire ultérieur.

ÉTUDE INFRAROUGE. — L'analyse de la multiplicité de la bande carbonyle et des intensités des bandes ν (C=O) et ν (C=C) (tableau II) permet de faire les remarques suivantes :

*a*. Les nombres d'ondes ν (C=O) des acétyl hétérocycles **2**, **4**, **6**, sont situés 10 $cm^{-1}$ plus bas que ceux des aldéhydes correspondants; ceci est en relation avec l'effet inducteur du groupe méthyle qui l'emporte sur son effet d'encombrement ([6]). Nous avions déjà observé ce phénomène dans les séries benzénique, furannique et thiophénique ([2]).

*b*. Pour les composés substitués en 2, la proximité de l'hétéroatome permet de penser que l'existence des deux conformations se traduira par un dédoublement ou, au moins, un élargissement de la bande carbonyle. L'acétyl-2 et le formyl-2 sélénophène présentent une bande carbonyle fine et symétrique, ils possèdent donc probablement une conformation Z largement prépondérante, ce qui confirme certains résultats antérieurs [([3]), ([4])], mais écarte la proposition de S. V. Tsukerman ([9]) d'un partage 1/1 des deux modèles Z et E.

TABLEAU II

*Position et intensité des bandes* ν (C=O) *et* ν (C=C) *des acyl hétérocycles* Ar—COR. Solvant $C_2Cl_4$

| Ar= | R | N° | ν (C=O) ($cm^{-1}$) | ν (C=C) ($cm^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sel-2....... | H | 1 | – | 1 534(e) | – | – | – |
| | | | 1 678,5 | 1 530,5 | – | – | 1 430,5 |
| | | | – | 1 525(e) | – | – | – |
| | | | (29 600) | (1 950) | – | – | (7 800) |
| Sel-2....... | $CH_3$ | 2 | – | 1 530 | – | – | – |
| | | | 1 668,5 | 1 524(e) | – | – | 1 426 |
| | | | (22 000) | (2 850) | – | – | (9 800) |
| Sel-3....... | H | 3 | – | – | 1 520 | – | 1 444,5 |
| | | | 1 696 | 1 533 | 1 516 | 1 464 | 1 434 |
| | | | – | – | 1 513 | – | 1 432(e) |
| | | | (24 500) | (1 300) | (2 350) | (ε=15) | (2 700) |
| Sel-3....... | $CH_3$ | 4 | 1 685 | – | 1 522 | – | 1 436 |
| | | | – | – | 1 518,5(e) | – | – |
| | | | (20 600) | – | (3 000) | – | (3 900) |
| Tel-2....... | H | 5 | 1 691(e) | – | 1 537,5(e) | – | 1 443 |
| | | | 1 666 | – | 1 527 | – | 1 427 |
| | | | (34 000) | – | (3 000) | – | (9 700) |
| Tel-2....... | $CH_3$ | 6 | 1 677(e) | – | 1 531 | – | 1 428 |
| | | | 1 656,5 | – | 1 521,5 | – | – |
| | | | (22 000) | – | (3 800) | – | (10 300) |

Les intensités intégrées indiquées entre parenthèses correspondent à l'ensemble de la bande y compris les épaulements (notés e); elles sont exprimées en $cm^{-2}.m^{-1}.l^{+1}$.

Pour les bandes de faible intensité nous avons indiqué le coefficient d'extinction molaire ε exprimé en $cm^{-1}.m^{-1}.l^{+1}$.

Les formyl-2 et acétyl-2 tellurophènes présentent un doublet dans la région de la vibration ν (C=O) (tableau II). Une étude du profil de ces bandes, en fonction de la température, indique que ce doublet est probablement dû à la présence en solution dans le sulfure de carbone de deux conformères plutôt qu'à une résonance de Fermi. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par H. Lumbroso et coll. [5], par contre il ne permet pas d'expliquer la très large prépondérance de la forme Z indiquée par S. Caccamese et coll. [4] pour **5** et **6**. Afin de confirmer nos résultats nous poursuivons l'étude de ces composés.

*c*. Les intensités des bandes ν (C=O) et ν (C=C) montrent que l'effet mésomère au sein du groupe hétérocycle-carbonyle est important ce qui implique la quasi planéité de ces modèles. Les intensités des bandes carbonyle sont plus grandes pour les aldéhydes qui ne comportent aucun obstacle à la planéité que pour les cétones où il existe une petite répulsion entre les protons situés en α sur le cycle et ceux du groupe méthyle.

Tous ces composés ont été synthétisés par des méthodes déjà décrites. Les formyl-3 et acétyl-3 sélénophènes nous ont aimablement été fournis par C. Paulmier (I. S. H. N., Rouen).

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi et G. Grandolini, *J. Chem. Soc.*, PII, 1974, p. 332.

(2) C. Andrieu, C. Chatain-Cathaud et M. C. Fournie-Zaluski, *J. Mol. Str.*, 22, 1974, p. 433.

(3) H. Lumbroso, D. M. Bertin, J. Morel et C. Paulmier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1924.

(4) S. Caccamese, G. Montaudo, A. Recca, F. Fringuelli et A. Taticchi, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 4129.

(5) H. Lumbroso, D. M. Bertin, F. Fringuelli et A. Taticchi, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 203.

(6) Pour la tétramethyl-2.3.5.6 acétophénone la bande carbonyle est très voisine 1 704 $cm^{-1}$ [7] de celle du benzaldéhyde 1 709 $cm^{-1}$ [8]; dans ce cas l'effet inducteur du méthyle compense à peu près son effet d'encombrement accru par la proximité des groupes $CH_3$ en ortho.

(7) W. F. Forbes et W. A. Muller, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 488.

(8) G. Guiheneuf, C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 571.

(9) S. V. Tsukerman, A. I. Yatsenko, V. D. Orlov et V. F. Lavrushin, *Str. Mol. Kvantovaya*, 1970, p. 20, Chem. Abstr., 74, 93289s.

*Laboratoire des composés thio-organiques,*
*E. R. A. n°* 391,
*Université de Caen,*
14032 *Caen Cedex.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Méthode couplant l'inversion du sens du gaz vecteur* (*Backflushing*) *et une diminution linéaire de la température dans le sens inverse du gaz vecteur*. Note (*) de MM. **Kélifa Abdeddaim** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une méthode de chromatographie couplant l'inversion de sens du gaz vacteur (backflushing) et une programmation particulière de la température, est présentée. Durant le sens direct du gaz vecteur, la température de la colonne est augmentée de façon linéaire en fonction du temps. A l'instant où a lieu l'inversion du sens du gaz vecteur, la température de la colonne est réduite de façon linéaire en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont comparés avec la méthode comportant une programmation linéaire positive de la température. Les avantages de la méthode sont de deux sortes : le gain de temps de l'analyse permet l'élution de solutés peu volatils à basse température; la séparation des solutés est bien meilleure que les séparations obtenues en chromatographie avec backflushing.

En chromatographie en phase gazeuse, le couplage de la programmation de la température à la méthode utilisant l'inversion du sens du gaz vecteur, peut se révéler intéressante. Ainsi, nous avons présenté deux exemples fonctionnant avec ce couplage : dans la première, la programmation linéaire de la température a lieu durant l'inversion du sens du gaz (1); dans la seconde, la programmation de la température a lieu durant le sens direct et durant le sens inverse du gaz vecteur (2).

Une variante de ces méthodes peut présenter de l'intérêt, puisqu'elle permet une bien meilleure séparation que les deux méthodes précédentes : il s'agit d'une méthode avec inversion du sens du gaz vecteur, couplée avec une programmation linéaire positive de la température durant le sens direct et avec une programmation linéaire négative durant le sens inverse du gaz vecteur. Evidemment, à une programmation négative, il correspond un abaissement de la température.

THÉORIE DE LA RÉTENTION. — La théorie de la rétention de cette méthode peut être élaborée en s'inspirant de la théorie concernant la seconde des méthodes rappelée ci-dessus (2). Nous nous permettons donc d'en présenter les résultats essentiels. Des hypothèses simplificatrices sont faites. La vitesse linéaire du gaz vecteur est définie par la loi de Darcy. L'équilibre thermique est réalisé. L'état stationnaire du gaz est rapidement atteint à l'instant de l'inversion. La vitesse linéaire du soluté de facteur de rétention $R_f$ est égale à

$$\frac{dx}{dt} = U_{gv}\, R_f \qquad (1)$$

en appelant $U_{gv}$ la vitesse du gaz vecteur.

La vitesse d'élévation de la température T est $b$ telle que

$$\frac{dT}{dt} = b. \qquad (2)$$

La température $T_{bf}$ de la colonne au temps $t_{bf}$, où le gaz vecteur subit le backflushing, est égale à

$$T_{bf} = T_0 + b\, t_{bf}. \tag{3}$$

*Elution du soluté avec le sens direct du gaz vecteur.* — Les équations (1) et (2) combinées permettent d'obtenir l'équation différentielle fondamentale :

$$\int_0^x \frac{dx}{U_{gvx}} = \frac{1}{b}\int_{T_0}^{T_{bf}} R_f\, dT. \tag{4}$$

Ainsi au temps $t_{bf}$ la température est égale à $T_{bf}$ et le soluté est à l'abscisse $x$.

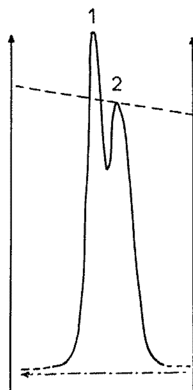



Fig. 1

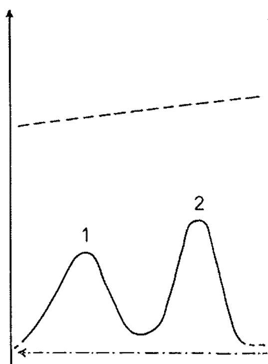



Fig. 2

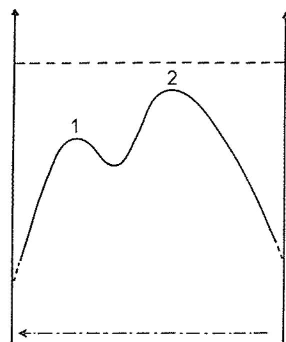



Fig. 3

Fig. 1. — Chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur et programmation de température dès l'injection des solutés.
$t_{bf} = 360$ s; $P_e = P'_e = 1{,}932$ atm; $T_0 = 333$ K; $b = 0{,}032$°C/s en sens direct et en sens inverse, 1, nonane; 2, undécane.

Fig. 2. — Chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur et programmation de température. Durant le sens direct : $b = 0{,}032$°C/s; durant le sens inverse : $b = -0{,}0094$°C/s; $t_{bf} = 360$ s, $P_e = P'_e = 1{,}932$ atm, $T_0 = 333$ K; 1, nonane; 2, undécane.

Fig. 3. — Chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur isotherme.
$t_{bf} = 360$ s; $P_e = P'_e = 1{,}932$ atm; $T_0 = 333$ K; 1, nonane; 2, undécane.

Avec les deux premières hypothèses formulées, on peut calculer la valeur de la vitesse du gaz vecteur à l'abscisse $x$, $U_{gvx}$ [2] :

$$U_{gvx} = U_s P_s P_x^{-1} = \frac{2L(P_e^3 - P_s^3)}{3\, t_{gv}(P_e^2 - P_s^2)}\left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{-1/2}. \tag{5}$$

Cette équation est obtenue en admettant que la vitesse linéaire du gaz vecteur est indépendante de la température.

$t_{gv}$ est le temps de rétention du gaz vecteur. $P_e$ et $P_s$ sont la pression du gaz à l'entrée et à la sortie. $U_x$ et $U_s$ sont la vitesse linéaire du gaz vecteur à l'entrée et à la sortie de la colonne de longueur L.

L'équation (4) peut s'écrire, en tenant compte des relations (1), (2) et (5).

$$\frac{3\,t_{gv}}{2\,L}\int_{0}^{x}\left[P_e^2-\frac{x}{L}(P_s^2-P_1^2)\right]^{1/2}dx=\frac{1}{b}\int_{B_0}^{T_{bf}}R_f\,dT \qquad (6)$$

Cette équation (6) résolue à l'aide d'un ordinateur, permet de calculer la valeur de la température $T_{bf}$. Le facteur de rétention $R_f$ est une fonction de la température caractéristique de chaque soluté, qui doit être déterminé expérimentalement.

*Elution du soluté avec le sens inverse du gaz vecteur.* — Au temps $t_{bf}$ le sens du gaz vecteur est inversé, et la programmation linéaire de la température est négative, et égale à $b'$. L'équation représentant l'élution ne diffère de l'équation (6) que par les limites d'intégration.

$$\frac{3\,t_{gv}}{2\,L}\int_{L-x}^{L}\left[P_e^2-\frac{x}{L}(P_e^2-P_s^2)\right]^{1/2}dx=\frac{1}{b'}\int_{T_{bf}}^{T_r}R_f\,dT. \qquad (7)$$

L'équation (7) permet de calculer, avec l'aide de l'ordinateur, la température de rétention $T_r$. L'équation (3) permet ensuite de calculer $t'_r$, le temps écoulé entre l'inversion et la sortie du soluté de la colonne.

Partie expérimentale. — Chromatographe : « Perkin-Elmer » F 7 équipé du système de backflushing colonne de longueur 2 m.

Phase stationnaire : 5 % de squalane sur « chromosorb » 80-100 mesh gaz vecteur : hydrogène.

Température à l'injection : 60°C.

Pressions utilisées : $P_e = P'_e = 1{,}932$ atm ($P_e$ : sens direct, $P'_e$ = sens inverse).

Vitesse d'élévation de la température dans le sens direct : $b = 0{,}032$°C/s.

Vitesse d'élévation de la température dans le sens inverse : $b = -0{,}0094$°C/s.

Hydrocarbures utilisés : *n*-nonane et *n*-undécane.

Résultats expérimentaux. — Nous avons reproduit trois chromatogrammes :

— le premier correspond à la chromatographie réalisée avec l'inversion du sens du gaz vecteur et avec la programmation de la température égale à 0,032°C/s et qui fonctionne durant le sens direct et durant le sens inverse;

Tableau

| Chromatogramme | $t'_r$ | $\Delta t'_r$ | $n$ | F. R. |
|---|---|---|---|---|
| Premier : | | | | |
| $b > 0$ C 11 | 111 | 70 | 1 050 | 0,625 |
| $b > 0$ C 9 | 150 | 55 | 1 920 | |
| Deuxième : | | | | |
| $b > 0$ C 11 | 150 | 120 | 400 | 1,13 |
| $b' < 0$ C 9 | 320 | 180 | 320 | |
| Troisième : : | | | | |
| $b = 0$ C 11 | 182 | 165 | 730 | 0,43 |
| $b = 0$ C 9 | 244 | 125 | 1 070 | |

— le second représente la chromatographie réalisée avec l'inversion et la programmation positive de la température dans le sens direct ($b$ = 0,032°C/s) et la programmation négative dans le sens inverse ($b$ = −0,0094°C/s);

— le troisième représente la chromatographie isotherme avec inversion.

Dans les trois cas, le temps d'inversion $t_{bf}$ est égal à 360 s, et la température initiale est égale à 60°C.

Nous avons réuni dans un tableau les valeurs des temps de rétention des solutés (en secondes), du nombre de plateaux théoriques et du facteur de résolution défini par la relation

(8)
$$\text{F. R.} = \frac{2(t_{r_1} - t_{r_2})}{W_1 + W_2}$$

Nous constatons ainsi qu'avec notre méthode, la séparation de deux solutés est bien améliorée par rapport aux deux autres méthodes : la chromatographie isotherme avec inversion et la chromatographie avec inversion et programmation de température positive dans les deux sens.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) K. Abdeddaim, R. Granger, N. Liberman et J.-M. Vergnaud, *J. Chromat.*, 89, (2), 1974, p. 139
(2) K. Abdeddaim, M. H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 947.

K. A. :
*Département de Chimie,*
*Faculté des Sciences,*
*Alger, Algérie;*

J.-M. V. :
*U. E. R. de Sciences,*
*Université de Saint-Étienne,*
23, *rue Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* $Sb_2O_3$-$WO_3$ *à* 750°C. Note (*) de MM. **Michel Parmentier**, **Alain Courtois** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'action de $Sb_2O_3$ sur $WO_3$ en tube scellé sous gaz inerte à 750°C conduit à la caractérisation d'un seul tungstate d'antimoine III : $Sb_2WO_6$ isotype de son homologue au molybdène. Aucun polytungstate n'est mis en évidence.

Dans le cadre d'une étude générale des systèmes Sb-M-O (M = Mo, W), nous avons signalé récemment l'existence de deux molybdates de formules $Sb_2MoO_6$ et $Sb_2Mo_3O_{12}$ ([1]). Aucun tungstate VI d'antimoine n'ayant été signalé, nous avons repris l'action de $Sb_2O_3$ sur $WO_3$ dans les mêmes conditions :

Les produits de départ ($Sb_2O_3$ « Merck pour analyses » et $WO_3$ préparé par décomposition à 400°C du tungstate d'ammonium) sont finement broyés et réagissent à 600°C pendant 24 h en ampoule de quartz sous 600 Torr d'argon. La réaction n'est complète qu'après broyage et recuit à 750°C.

LE TUNGSTATE $Sb_2WO_6$. — L'analyse radiocristallographique des produits obtenus en faisant varier le rapport $WO_3/Sb_2O_3$ montre l'existence d'un seul composé défini de formule $Sb_2WO_6$ : il s'agit d'une poudre jaune, bien cristallisée, peu soluble dans l'eau, soluble à chaud dans les bases fortes.

La fusion a lieu à 785°C et la solidification conduit à un verre. Le produit n'est pas stable en présence d'oxygène : l'oxydation en $Sb_2O_4 + WO_3$ a lieu dès 400°C.

Des cristaux sont obtenus par transport par la vapeur d'eau dans un gradient de température 760/700°C. Ils se présentent sous forme de plaquettes très fines, systématiquement mâclées, ce qui rend très délicate l'interprétation des diagrammes de Weissenberg au-delà de la strate 0.

L'étude comparée des diagrammes de poudre et de Weissenberg montre que $Sb_2WO_6$ est isotype de $Sb_2MoO_6$ (groupe d'espace P *c* ou P 2/*c*) ([1]).

| | *a* (Å) | *b* (Å) | *c* (Å) | β (°) |
|---|---|---|---|---|
| $Sb_2MoO_6$ ......... | 9,18 | 10,00 | 11,20 | 97,1 |
| $Sb_2WO_6$.......... | 9,27 | 9,80 | 11,05 | 100,4 |

L'indexation correspondante du diagramme de poudre est donnée au tableau ci-après.

La densité observée (6,99 ± 0,05) conduit à la présence de huit motifs par maille ($d_{calc}$ = 7,04).

L'étude des produits plus riches en trioxyde à des températures allant de 800 à 1 100°C montre l'existence d'un binaire $Sb_2WO_6$-$WO_3$. Aucun polytungstate n'est donc mis en évidence dans cette gamme de température.

TABLEAU

$Sb_2WO_6$

| *h k l* | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | $I/I_{m\ obs}$ | *h k l* | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | $I/I_{m\ obs}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 0 0.......... | 9,13 | 9,117 7 | 5 | 1 5 0.......... | 1,918 | 1,916 2 | 10 |
| 2 0 0.......... | 4,58 | 4,558 9 | 2 | 1 2 5.......... | 1,878 | 1,878 0 | 15 |
| 1 0 2.......... | 4,34 | 4,336 4 | 2 | $\bar{1}$ 0 6.......... | 1,838 | 1,841 4 | 5 |
| $\bar{1}$ 2 2.......... | 3,52 | 3,529 9 | 5 | 4 2 2.......... | 1,834 | 1,834 6 | 5 |
| 2 2 0.......... | 3,33 | 3,337 7 | 100 | 1 3 5.......... | 1,728 | 1,726 2 | 10 |
| $\bar{2}$ 2 1.......... | 3,31 | 3,316 0 | 80 | 0 5 3.......... | 1,724 | 1,723 9 | 10 |
| 3 0 0.......... | 3,05 | 3,039 2 | 10 | $\bar{3}$ 0 6.......... | 1,698 | 1,696 5 | 10 |
| $\bar{1}$ 1 3.......... | 2,989 | 3,007 4 | 60 | $\bar{3}$ 3 5 } ........ | 1,669 | 1,669 1 | 5 |
| 0 3 2.......... | 2,791 | 2,795 8 | 2 | 4 4 0 } |  | 1,668 8 |  |
| $\bar{1}$ 0 4.......... | 2,738 | 2,743 0 | 40 | $\bar{2}$ 5 3.......... | 1,661 | 1,660 3 | 5 |
| 3 0 2.......... | 2,472 | 2,469 4 | 16 | 1 6 1.......... | 1,583 | 1,583 2 | 15 |
| $\bar{4}$ 0 2.......... | 2,249 | 2,252 0 | 5 | $\bar{5}$ 3 3.......... | 1,551 | 1,550 5 | 2 |
| $\bar{4}$ 0 4.......... | 1,926 | 1,925 9 | 10 | 3 2 5.......... | 1,548 | 1,550 1 | 2 |

(*) Séance du 10 mars 1975.

(1) M. PARMENTIER, A. COURTOIS et CH. GLEITZER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 75.

M. P. et C. G. :

*Laboratoire de Chimie du Solide,*
*associé au C. N. R. S. n° 158,*
*Service de Chimie minérale A,*
*Université de Nancy I,*
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex*;

A. C. :

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,*
*Équipe associée au C. N. R. S. n° 162,*
*Université de Nancy I,*
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux alcaloïdes d'*Alstonia lanceolifera *S. Moore* [1]. Note (*) de M. **Guy Lewin**, M^me^ **Nicole Kunesch** et M. **Jacques Poisson**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

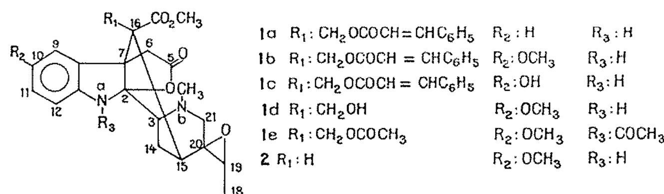
Les écorces d'*Alstonia lanceolifera* S. Moore contiennent essentiellement de la N-méthyl méthoxy-10 akuammidine. D'autre part, la structure de trois alcaloïdes apparentés, la lanciférine **1** *a* et ses dérivés méthoxy-10 **1** *b* et hydroxy-10 **1** *c*, antérieurement isolés des parties aériennes, a été établie. Elle comporte un chromophore indolique nouveau qui a pu être précisé par référence à un modèle de synthèse. Le squelette du restant de la molécule découle d'une analyse par RMN du proton à 240 MHz.

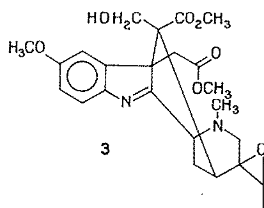
Un travail antérieur [2] avait fait état de la présence de six alcaloïdes dans les parties aériennes de l'Apocynacée néo-calédonienne *Alstonia lanceolifera* S. Moore. L'un d'eux, la N-méthyl-méthoxy-10 akuammidine est retrouvé comme constituant alcaloïdique à peu près exclusif des écorces de tronc, en réalisant une extraction identique à celle des parties aériennes.

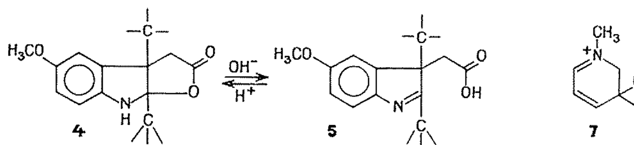
La fraction « bases B » des parties aériennes, extraite à pH 8, contient, en plus des quatre produits dont la structure a été établie, trois alcaloïdes nouveaux cristallisés portant primitivement les indices VII, VIII et IX [2]. Leur constitution est décrite ici. Il s'agit de la lanciférine **1** *a* (VII) $C_{31}H_{32}N_2O_7$ [3], F 259-262° (microscope Kofler), $[\alpha]_{578} = -60°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), ultraviolet $\lambda_{max}^{EtOH}$ (log ε) 236 (3,87), 280 (4,20); de la méthoxy-10 lanciférine **1** *b* (VIII), $C_{32}H_{34}N_2O_8$ [3], F 251-254°, $[\alpha]_{578} = -64°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), ultraviolet $\lambda_{max}^{EtOH}$ (log ε) 238 (3,92), 281 (4,18) et de l'hydroxy-10 lanciférine **1** *c* (IX), $C_{31}H_{32}N_2O_8$ [3], F 228-231°, $[\alpha]_{578} = -48°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), ultraviolet $\lambda_{max}^{EtOH}$ (log ε) 240 (3,89), 280 (4,19).

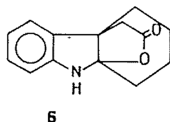
Ces trois produits sont des alcaloïdes-esters de l'acide cinnamique : $\lambda_{max}$ 280 nm (log ε 4,20) dans le spectre ultraviolet ; spectre de masse avec pics caractéristiques à *m/e* 131, 103 et 77 [4]; spectre de RMN $^1H$ à 60 MHz avec doublets de un proton à $\delta_{CHCl_3}^{TMS}$ 5,90 et 7,30.$10^{-6}$, $J_{HH} = 16$ Hz; bandes infrarouges d'ester conjugué et d'insaturation respectivement à $\nu_{KBr}$ 1 715 et 1 640 $cm^{-1}$. Ils ont été plus particulièrement étudiés à partir des dérivés obtenus par hydrolyse de la fonction ester. Le traitement de la méthoxy-10 lanciférine **1** *b* à froid par le méthanolate de sodium 0,5 M pendant 2 h conduit au cinnamate de méthyle identifié par ses constantes physiques et à un alcool **1** *d* (méthoxy-lanciférol), F 269-271°, $[\alpha]_{578} = +44°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), de formule $C_{23}H_{28}N_2O_7$. Le spectre ultraviolet [$\lambda_{max}^{EtOH}$ (log ε) 240 (3,90), 310 (3,55)] évoque un chromophore dihydroindolique mais subit en milieu alcalin un fort déplacement hypsochrome, réversible par acidification, et dont l'absorption à 275 nm rappelle celle d'une indolénine. Le spectre infrarouge est en accord avec un chromophore dihydroindole (bandes à $\nu_{KBr}$ 3 300 et 1 610 $cm^{-1}$) et présente en plus deux bandes à 1 720 et 1 760 $cm^{-1}$ attribuables respectivement à une fonction ester et à une fonction γ-lactone. Le spectre de RMN (60 MHz, $CDCl_3$, TMS) confirme les données précédentes : singulet de trois protons de $COOCH_3$ à 3,65.$10^{-6}$, N−H indolinique à 4,60.$10^{-6}$ échangeable; il précise de plus l'existence de groupements : $CH_3-CH-O-$ (doublet de trois protons à 1,20.$10^{-6}$, $J_{HH} = 6$ Hz);

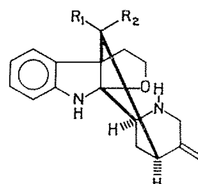
$>N-CH_3$ (singulet de trois protons à $2{,}40.10^{-6}$); $OCH_3$ aromatique à $3{,}65.10^{-6}$ (singulet de trois protons); multiplet de trois protons aromatiques à $6{,}6\text{-}7.10^{-6}$. Une méthanolyse analogue mais à chaud sur la méthoxylanciférine **1** *b* fournit un produit cristallisé **2**, $C_{22}H_{26}N_2O_6$, F 254-257°, $M^+$ à *m/e* 414. Ce produit, qui a perdu 30 unités de masse par



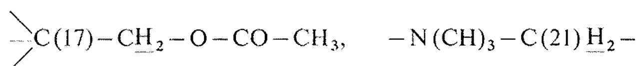

rapport à **1** *d*, correspond d'après ses données spectrales (SM, RMN, ultraviolette et infrarouge) au dérivé desformylé de **1** *d*, formé par une réaction de rétroaldolisation sur un enchaînement primitif $ROCH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOCH_3$ (R : $C_6H_5-CH=CH-CO$) ([5]).

Par méthylation au diazométhane, le méthoxy-lanciférol **1** *d*, fournit un dérivé **3** amorphe, $M^+$ à *m/e* 458, compatible avec la formule $C_{24}H_{30}N_2O_7$, $[\alpha]_{578} = +180°$ ($CHCl_3$, $c = 1$). Le spectre ultraviolet est de type indolénine $\lambda_{max}$ (log ε) 278 (3,89). Le spectre de RMN à 60 MHz possède un singulet de trois protons à $\delta^{TMS}_{CHCl_3}$ $3{,}40.10^{-6}$ attribuable à une fonc-

tion $-COOCH_3$ supplémentaire, et ne présente plus de proton mobile NH à 4,60.10$^{-6}$. En infrarouge, on note l'apparition d'une bande $>C=N-$ à $\nu_{CHCl_3}$ 1 630 cm$^{-1}$.

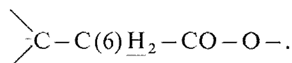
Le comportement du méthoxy-lanciférol **1** *d* dans l'ultraviolet et les propriétés de son dérivé **3** évoquent un enchaînement partiel **4** pour cet alcaloïde, donnant de façon réversible la forme **5** en milieu alcalin, forme sous laquelle doit également réagir le méthoxy-lanciférol en présence de diazométhane. On explique ainsi la disparition du NH indolinique et l'apparition d'un méthoxy-carbonyle supplémentaire. Ce chromophore n'ayant jamais été rencontré dans des alcaloïdes naturels, son comportement spectral dans l'ultraviolet a été vérifié et confirmé sur le modèle de synthèse **6** obtenu par une alkylation du tétra-hydrocarbazole avec le chloracétonitrile, suivie d'une hydrolyse acide. En effet, le produit **6** absorbe en milieu neutre dans l'éthanol à $\lambda_{max}$ (nm) (log ε) 240 (3,81) et 286 (3,42) et, après alcalinisation, à 256 nm (l'écart sur la position des maximums entre **6** et **1** *d* est à rapporter à la présence du méthoxyle aromatique).

La structure du reste de l'enchaînement du méthoxy-lanciférol **1** *d* est établie par l'étude de son dérivé O, N diacétylé. Ce composé, formé difficilement (8 h à reflux dans l'anhydride acétique sous azote), a un poids moléculaire de 528 en accord avec la formule $C_{27}H_{32}N_2O_9$, F 131-134°, $[\alpha]_{578} = +173°$ ($CHCl_3$, $c$ = 1). Il présente un spectre ultraviolet de type N-acyl-indoline [$\lambda_{max}^{EtOH}$ (log ε) 255 (4,02), 295 (3,54)]. L'étude détaillée du spectre de RMN à 240 MHz ([6]) de ce composé avec double irradiation permet de lui conférer la formule **1** *e*. On observe ainsi un groupement méthyle à δ 1,27.10$^{-6}$, couplé avec un proton à 2,98.10$^{-6}$ (quadruplet, $J_{H-H}$ = 6 Hz). La valeur de ce déplacement chimique exclut qu'il puisse s'agir d'un proton géminé à un éther ou à un alcool, mais concorde avec une substitution sur un cycle époxyde ([7]). Cette hypothèse est étayée par la présence dans les spectres de masse de tous les dérivés d'un pic de base à *m/e* 138 que l'on peut attribuer à un ion de type **7**. Des singulets de trois protons à δ 2,49 et 2,52.10$^{-6}$ correspondent aux groupements $>N_a-CO-C\underline{H}_3$ et $>N_b-C\underline{H}_3$. On observe d'autre part trois systèmes AB centrés à 4,11 et 3,45 ($J_{HH}$ = 12 Hz), 3,93 et 3,50 ($J_{HH}$ = 18 Hz), 3,11 et 2,31 ($J_{HH}$ = 14 Hz), respectivement attribuables aux enchaînements



$$>C(17)-C\underline{H}_2-O-CO-CH_3, \quad -N(CH)_3-C(21)\underline{H}_2-$$

et



$$>C-C(6)\underline{H}_2-CO-O-.$$

Les protons en 14 résonnent à 2,15 et 1,65.10$^{-6}$ et le proton $>C(15)\underline{H}$ à 2,83.10$^{-6}$.

Le proton à 4,71.10$^{-6}$ (*m*) est attribuable à $>C(3)\underline{H}$, son déblindage étant dû à la proximité du groupe amide $>N_a-CO-C\underline{H}_3$. Enfin la valeur de résonance du singulet de trois protons à champ le plus haut (1,60.10$^{-6}$) est attribuée à la fonction O-acétyle placée au-dessus du plan du cycle indolique. Le même effet d'anisotropie diamagnétique est sensible au niveau d'un des protons du méthylène en 17, porteur de cette fonction, qui résonne à champ relativement élevé (3,45.10$^{-6}$). Les valeurs ainsi observées conduisent

alors à attribuer au dérivé **1** *e*, et par conséquent à la méthoxylancifférine, la même configuration en 16 que celle de l'aspidodasycarpine **8** ([8]), de préférence à celle de la lonicérine **9** ([9]). Le méthoxyle aromatique est placé en 10 en raison de l'allure du spectre ultraviolet ([10]).

La structure de l'hydroxy-lanciférine **1** *c* et la position phénolique en 10 sont prouvées par corrélation avec le dérivé **3**, après méthylation au diazométhane puis méthanolyse. Enfin, toutes les réactions décrites pour la méthoxy-lanciférine **1** *b* ont été reproduites sur la lanciférine **1** *a* et ont donné des résultats parallèles.

Il reste à préciser pour les trois alcaloïdes la configuration au niveau de l'époxyde et des centres 2 et 7, ainsi que la position définitive des substituants sur le cycle indole de **1** *a* et **1** *b*, grâce à une étude de RMN de $^{13}C$ actuellement en cours.

(*) Séance du 24 février 1975.

(1) Mémoire n° 36 dans la série « Plantes de Nouvelle-Calédonie » (C. N. R. S., Laboratoire des plantes médicinales de Nouméa).

(2) G. Lewin, N. Kunesch, A. Cavé, T. Sévenet et J. Poisson, *Phytochemistry*, 1975 (sous presse).

(3) Formule déterminée par spectrométrie de masse à haute résolution.

(4) H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, Ed., 1967.

(5) H. Conroy, R. Bernasconi, P. R. Brooh, R. Ikan et K. W. Robinson, *Tetrahedron Letters*, 1960, p. 1.

(6) Le spectre a été enregistré à l'Institut d'Électronique fondamentale d'Orsay par M. G. Massiot sur un appareil prototype I. E. F. 240 (S. K. Kan, P. Gonord, C. Duret, J. Salset et C. Vibet, *Rev. Sc. Instr.*, 44, 1973, p. 1725).

(7) N. S. Bhacca et D. H. Williams, *Applications of N. M. R. Spectroscopy in Organic Chemistry*, Holden-Day Ed., 1964.

(8) M. Ohashi, J. A. Joule et C. Djerassi, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3899.

(9) J. Naranjo, M. Hesse et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 1970, 53, p. 749.

(10) J. R. Chalmers, H. T. Openshaw et G. F. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1115.

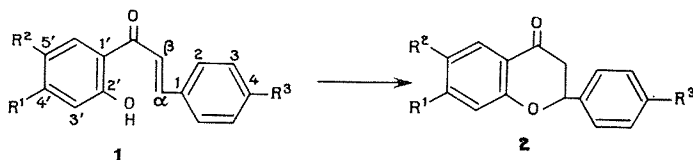
*Centre d'Études pharmaceutiques*
*de l'Université de Paris-Sud,*
*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 317,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de cyclisation de l'hydroxy-2' chalcone O-deutériée en flavanone.* Note (*) de Mlle **Annie Grouiller**, MM. **Paul Thomassery** et **Henri Pacheco**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

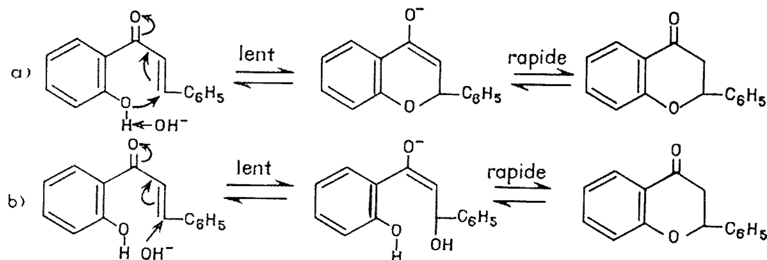
L'hydrogène équatorial en α du carbonyle de la flavanone s'échange plus rapidement avec le deutérium à pH 8 en présence de NaOD que l'hydrogène axial.

Dans un précédent travail concernant la cyclisation en flavanones **2** d'hydroxy-2' chalcones **1**, différemment substituées en position 4', 5' ou 4, nous avons établi des corrélations entre la variation du logarithme de la constante d'équilibre de cette réaction et une constante de type Hammett ([1]). Nous avons aussi relié ce logarithme à différents indices structuraux et de réactivité déterminés par la méthode des orbitales moléculaires de Hückel ([2]).

Dans cette Note sont relatées les expériences réalisées sur la deutériation des molécules **1** et **2** afin de tenter d'établir le mécanisme de la cyclisation de **1** en **2**.



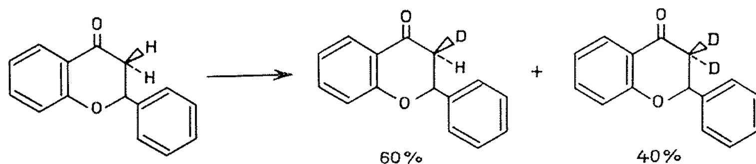

Nous avons choisi d'étudier l'hydroxy-2' chalcone libre, d'obtention facile et de cyclisation relativement rapide et complète à pH 8. A notre connaissance seuls Chopin, puis Tirouflet et Corvaisier ([3]), ont proposé à la suite d'une étude polarographique de la cinétique de la réaction un mécanisme acido ou baso-catalysé. Pour le mécanisme basique ils suggèrent notamment les deux schémas suivants :




Le mécanisme (*a*), le plus plausible d'après ces auteurs, résulterait d'une attaque en « pseudo Michael interne » du chaînon cétone αβ insaturé par la base phénate déplacée par $OH^-$.

Afin de vérifier ces mécanismes et de déterminer la provenance des deux protons en 3 axial et équatorial de la flavanone, nous avons cyclisé à pH 8 en présence de NaOD à 100° pendant 2 h sous azote l'hydroxy-2' chalcone monodeutériée sur l'hydroxyle phénolique. La deutériation a été réalisée en traitant l'hydroxy-2' chalcone par le mélange $D_2O$-Et OD. Le spectre RMN de la flavanone très caractéristique permet d'identifier les protons échangés avec le deutérium : en effet les signaux des protons H-2, H-3 *a* et H-3 *e* sont des quadruplets centrés respectivement à 5,65-3,20 et $2,82.10^{-6}$ ($J_{H-2,3a} = 12,6$; $J_{H-2,3e} = 3$; $J_{H-3a,3e} = 17$ Hz) [4]. Or le spectre RMN de la flavanone obtenue après cyclisation de la chalcone deutériée ne présente dans cette région plus qu'un singulet à $5,65.10^{-6}$ correspondant au signal du proton H-2 : les deux protons en 3 se sont échangés avec le deutérium; au contraire le proton en 2 ne s'est pas échangé, ce qui avait déjà été observé par Weber [5]. La flavanone non deutériée traitée dans des conditions identiques à celles de la cyclisation en présence de NaOD conduit aussi à de la flavanone totalement deutériée sur les deux protons en 3 et ceci très rapidement puisqu'une étude cinétique de cet échange montre qu'il se fait à 100° en moins de 2 mn. L'étude du mécanisme de la cyclisation s'est révélée alors impossible dans ces conditions expérimentales puisque celles-ci ne permettent pas de mettre en évidence une sélectivité d'échange avec le deutérium de l'un des deux protons en 3 de la flavanone. Néanmoins ces expériences prouvent que la flavanone peut se mettre rapidement sous forme énolique puisqu'un procédé classique de deutériation en α des cétones est l'échange en milieu basique des hydrogènes énolisables [6]; elles seraient aussi en faveur du schéma (*a*).

Au contraire, nous avons pu déterminer la sélectivité d'échange des hydrogènes en 3 de la flavanone avec le deutérium en la traitant toujours à pH 8 en présence de NaOD mais dans des conditions particulières : pendant un temps de 2 mn et une température de 90° (à une température inférieure, on se heurte à l'insolubilité du produit dans le mélange $D_2O$ – Et OD). Le signal RMN du proton en 2 apparaît alors sous la forme d'un triplet composé d'un singulet correspondant à 40 % de flavanone totalement deutériée en 3 et d'un doublet avec une grande constante de couplage correspondant à $J_{H-2a,\,3a}$ : seul le proton en 3 équatorial s'est échangé avec le deutérium dans un pourcentage de 60 %. Ce résultat met en évidence la prépondérance dans la flavanone des facteurs stériques sur les facteurs électroniques puisque généralement c'est l'influence des premiers qui défavorise dans les cétones rigides une attaque axiale sur le carbone en α du carbonyle [6]. Une étude semblable avec la chromanone-4 conduit à un produit totalement deutérié en 3, ce qui démontre le rôle certain joué par le groupement phényle en 2 de la flavanone.




Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil « Varian » HA 100, dans le service de Spectroscopie et luminescence, section de spectroscopie hertzienne, de l'Université Claude Bernard de Lyon, avec comme solvant le diméthylsulfoxyde hexadeutérié.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) A. GROUILLER, P. THOMASSERY et H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 3448-3451.
(2) A. GROUILLER, P. THOMASSERY, H. PACHECO, C. DECORET et B. TINLAND, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 3452-3454.
(3) J. TIROUFLET et A. CORVAISIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 540-544.
(4) A. GROUILLER et H. PACHECO, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2085.
(5) F. G. WEBER, *Z. Chem.*, 5, (12), 1972, p. 177.
(6) M. FETIZON et J. C. GRAMAIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 651-672.

*Service de Chimie biologique,*
Bât. 406,
*Institut national des Sciences appliquées de Lyon,*
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'isocyanurate de triallyle et quelques produits de l'action des organomagnésiens.* Note (*) de MM. **André Étienne**, **Georges Lonchambon**, **Pierre Giraudeau** et **Bernard Jaubert**, présentée par M. Henri Normant.

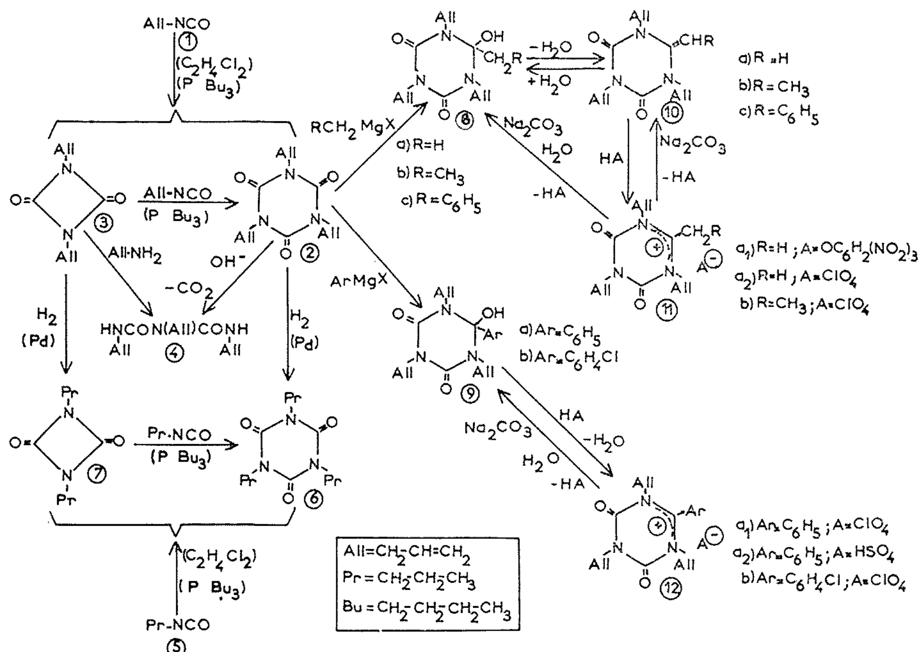
L'isocyanurate de triallyle (triallyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5) peut être obtenu par trimérisation de l'isocyanate d'allyle dans le dichloro-1.2 éthane, en présence de tri *n*-butylphosphine, avec formation intermédiairement du dimère de l'isocyanate d'allyle (diallyl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine-1.3). Il réagit avec les organomagnésiens pour donner les hydroxy-2 alkyl (ou aryl)-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5. Les dérivés hydroxylés-2 et, respectivement, méthylé-2, éthylé-2 et benzylé-2 sont déshydratés, par simple chauffage, en les composés éthyléniques correspondants : méthylénique-2, éthylidénique-2 et benzylidénique-2. Ces produits et les dérivés hydroxylés-2 arylés-2 donnent des sels stables avec les acides forts.

Les travaux relatifs à l'action des organomagnésiens sur l'isocyanurate de triméthyle [([1]), ([2])] et sur l'isocyanurate de diméthylphényle ([3]), ont été étendus à l'isocyanurate de triallyle (triallyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5) **2** ([4]). Bien que ce composé soit obtenu facilement par réaction du chlorure d'allyle sur l'acide cyanurique en milieu alcalin aqueux ([5]), nous avons réalisé sa préparation par trimérisation de l'isocyanate d'allyle **1**. Ainsi, l'isocyanurate de triallyle **2** est obtenu facilement (Rdt 85 %) à partir de l'isocyanate d'allyle **1**, à la température ambiante, dans le dichloro-1.2 éthane, en présence de tri *n*-butylphosphine (P *n*-$Bu_3$) (1 %) comme activeur. La réaction, qui est identique à la trimérisation de l'isocyanate de méthyle ([1]), est plus pratique que celle qui opère en solvants aprotiques (DMF, DMSO), en présence de sels alcalins ([6]). La préparation de l'isocyanurate de triallyle **2** par le procédé sus-indiqué nous a d'ailleurs fourni l'occasion de constater la formation du dimère, c'est-à-dire de la diallyl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine-1.3 **3**, à côté du trimère **2** (les deux produits sont séparés par distillation), en arrêtant la réaction, activée par P *n*-$Bu_3$, à un taux de transformation de 30 %, par évaporation sous vide à la température ordinaire du solvant et de l'isocyanate d'allyle qui n'a pas réagi, celui-ci pouvant être recyclé. Un procédé de préparation du dimère décrit antérieurement ([7]) consiste à catalyser la polymérisation de l'isocyanate d'allyle par la triéthylphosphine et à bloquer l'action de la phosphine par du sulfate de méthyle lorsque le taux de transformation atteint 50 %.

La diallyl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine-1.3 **3** est caractérisée par spectrographie RMN et infrarouge. Sur le spectre RMN, on constate, par rapport à celui du trimère **2**, un déplacement du doublet dû aux protons des groupes $N-CH_2-$ vers les champs forts [$\delta (CDCl_3) = 3,81$ pour le dimère **3** et $\delta (CDCl_3) = 4,48$ pour le trimère **2**]. Quant au spectre infrarouge, il présente les bandes caractéristiques des diazétidines-1.3 diones-2.4, et, en particulier, de la di *n*-propyl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine-1.3 **7** (5,65-5,7 μ; 7,12-7,18 μ; 12,65-12,75 μ). En effet, ce dimère **7** a pu être obtenu, à la température ambiante (Rdt 20 %), à côté du trimère (tri *n*-propyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5) **6** (les deux produits sont facilement séparés par distillation), par polymérisation jusqu'à un taux de transformation de 50 % (plusieurs semaines) de l'isocyanate de *n*-propyle **5**, dans le dichloro-1.2 éthane, en présence de 1 % de tri *n*-butylphosphine comme activeur. Le dimère **7** et le trimère **6** peuvent également être préparés par hydrogénation catalytique (palladium à 5 % sur alumine) de leurs analogues allyliques **3** et **2**. Enfin les diallyl et

di *n*-propyl-1.3 dioxo-2.4 diazétidines-1.3 **3** et **7** réagissent respectivement avec un équivalent d'isocyanate d'allyle et de *n*-propyle, en présence de P *n*-$Bu_3$ pour donner les trimères **2** et **6**.

L'isocyanurate de triallyle **2** est stable dans les solutions aqueuses d'acides forts, même à 100°, mais il est hydrolysé en milieu basique (soude N) à l'ébullition, pour donner le triallyl-1.3.5 biuret **4** $É_{0,3}$ 136°, produit déjà préparé au Laboratoire par réaction de l'allylamine avec la diallyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 ([8]) et que nous avons également obtenu par action de l'allylamine sur la diallyl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine-1.3 **3**.




L'action des dérivés organométalliques (magnésiens et lithiens) sur la triallyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5 **2** a aussi retenu notre attention, compte tenu des résultats de cette réaction avec les isocyanurates de triméthyle [([1]), ([2])] et de diméthylphényle ([3]). Comme avec ceux-ci, un seul carbonyle du cycle est attaqué par les organométalliques et l'on obtient les hydroxy-2 alkyl et aryl-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 **8** et **9**.

Ainsi, le chlorure de méthylmagnésium réagit sur l'isocyanurate de triallyle **2**, à 30°, dans le THF, pour donner l'alcool **8** *a* (Rdt 80 %), tandis que l'iodure de méthylmagnésium est aussi réactif au reflux de l'éther. L'iodure d'éthylmagnésium réagit de la même manière pour donner l'alcool **8** *b* et le chlorure de benzylmagnésium fournit, dans les mêmes conditions, l'alcool **8** *c*. Il est à noter encore que le méthyllithium fournit avec l'isocyanurate de triallyle **2**, à 0°, dans l'éther, l'alcool **8** *a* (Rdt 75 %) mais, au-dessus de 25°, il y a dégradation du cycle triazinique avec formation, entre autres produits, du N-allylacétamide, $CH_2=CHCH_2NHCOCH_3$, $É_{0,3}$ 59-61° [Litt ([9]) : $É_{13}$ 109-112°]. Les bromures de phényl et de chloro-4 phénylmagnésium se comportent d'une manière analogue

avec la triallyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5 **2**, dans l'éther, et donnent les hydroxy-2 phényl (et chloro-4 phényl)−2 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 **9** *a* et **9** *b*. Le phényllithium, même à des températures plus basses (5°) ne conduit pas au produit attendu **9** *a* car il y a dégradation du cycle avec formation de corps non identifiés.

Les hydroxy-2 méthyl et éthyl-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 **8** *a* et **8** *b*, se déshydratent quantitativement en les composés éthyléniques correspondants **10** *a* et **10** *b*, lors de leur distallation sous atmosphère réduite d'azote (0,3 mm Hg). La formation du benzylidène-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 **10** *c*, plus difficile, nécessite un chauffage, sous vide, à 130°, de l'alcool **8** *c*.

Les composés éthyléniques **10** sont stables, mais ils s'hydratent lentement à l'air pour donner les alcools correspondants **8**.

Les alcényl-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 **10**, possédant la structure d'énamines, peuvent donner des sels **11** avec les acides sulfurique, perchlorique et picrique, mais les produits se présentent souvent sous forme d'huiles incristallisables. Les spectres RMN des sels montrent des singulets ou des multiplets dûs aux deux protons du groupe $\oplus > C-CH_2-R$, blindés par rapport au signal du proton des énamines non salifiées correspondantes $> C=CH-R$ et déblindés par rapport au signal des protons des alcools $> C(OH)-CH_2-R$. Les sels cristallisés sont : le picrate **11** $a_1$ et le perchlorate **11** $a_2$ de méthyl-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5 mais l'hydrogénosulfate est liquide. Le perchlorate d'éthyl-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5 **11** *b* est solide, contrairement au picrate et à l'hydrogénosulfate correspondants. Enfin, les sels sus-indiqués du dérivé benzylidénique-2 **10** *c*, sont liquides.

Tous les sels **11**, traités par $Na_2CO_3$ cristallisé anhydre, en milieu chloroformique, redonnent les composés éthyléniques **10**, mais, dans l'acétate d'éthyle humide, on obtient les alcools correspondants **8**.

L'acide perchlorique réagit en milieu éthanolique sur les hydroxy-2 aryl-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 9 pour donner les perchlorates cristallisés **12** $a_1$ et **12** *b*. De même, l'acide sulfurique forme l'hydrogénosulfate du phényl-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5 **12** $a_2$ alors que l'hydrogénosulfate du dérivé (chloro-4 phényl)-2 n'a pu être cristallisé. Ces sels, traités par $Na_2CO_3$ dans l'acétate d'éthyle humide redonnent les alcools correspondants **9**.

Ces énamines des alcényl-2 triallyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 **10**, et, plus particulièrement, le dérivé méthylénique-2 **10** *a*, fournissent un certain nombre d'autres produits qui seront décrits ultérieurement.

## Produits

*Dimères et trimères des isocyanates de n-propyle et d'allyle :*

7 Di *n*-propyl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine-1.3, $C_8H_{14}N_2O_2$ $É_{0,3}$ 49-51°.

6 Tri *n*-propyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, $C_{12}H_{21}N_3O_3$ $É_{0,3}$ 99-101°; $É_4$ 136° [10].

3 Diallyl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine-1.3, $C_8H_{10}N_2O_2$, $É_{0,3}$ 61°; $É_{10}$ 66° [7].

2 Triallyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, $C_{12}H_{15}N_3O_3$, $É_{0,3}$ 103°, $É_{4,0}$ 144-146° [6].

*Triallyl-*1.3.5 *dioxo-*4.6 *perhydrotriazine-*1.3.5 *substituées en* 2 :

8 *a* Hydroxy-2 méthyl-2, $C_{13}H_{19}N_3O_3$, $F_{inst}$ 44° (déshydratation).

8 *b* Hydroxy-2 éthyl-2, $C_{14}H_{21}N_3O_3$, $F_{inst}$ 68° ($C_6H_{12}$).

**8** *c* Hydroxy-2 benzyl-2, $C_{19}H_{23}N_3O_3$, $F_{inst}$ 128° ($C_6H_{12}$).
**9** *a* Hydroxy-2 phényl-2, $C_{18}H_{21}N_3O_3$, $F_{inst}$ 78° ($C_6H_{12}$).
**9** *b* Hydroxy-2 (chloro-4 phényl)-2, $C_{18}H_{20}N_3O_3Cl$, $F_{inst}$ 109° ($C_6H_{12}$).
**10** *a* Méthylène-2, $C_{13}H_{17}N_3O_2$, $É_{0,5}$ 115°.
**10** *b* Éthylidène-2, $C_{14}H_{19}N_3O_2$, $É_{0,5}$ 120-122°.
**10** *c* Benzylidène-2, $C_{19}H_{21}N_3O_2$, $É_{0,5}$ = 145°.

*Triallyl*-1.3.5 *dioxo*-4.6 *tétrahydro*-1 (*ou* 3). 4.5.6 *triazinium*-1.3.5 *substituées en* 2 (*sels de*) .

*Méthyl*-2 :

**11** $a_1$ Picrate, $C_{13}H_{18}N_3O_2$, $C_6H_2N_3O_7$, $F_{inst}$ 95° ($C_6H_6$).
**11** $a_2$ Perchlorate, $C_{13}H_{18}N_3O_2$, $ClO_4$, $F_{inst}$ 116° (lavé $Et_2O$).

*Éthyl*-2 :

**11** *b* Perchlorate, $C_{14}H_{20}N_3O_2$, $ClO_4$, $F_{inst}$ 88° (lavé $Et_2O$).

*Phényl*-2 :

**12** $a_1$ Perchlorate, $C_{18}H_{20}N_3O_2$, $ClO_4$, $F_{inst}$ 159° (lavé $Et_2O$).
**12** $a_2$ Hydrogénosulfate, $C_{18}H_{20}N_3O_2$, $HSO_4$, $F_{inst}$ 159° (lavé $Et_2O$).

(*Chloro*-4 *phényl*)-2 :

**12** *b* Perchlorate, $C_{18}H_{20}N_3O_2Cl$, $ClO_4$, $F_{inst}$ 136° (lavé $Et_2O$).

(*) Séance du 3 mars 1975.

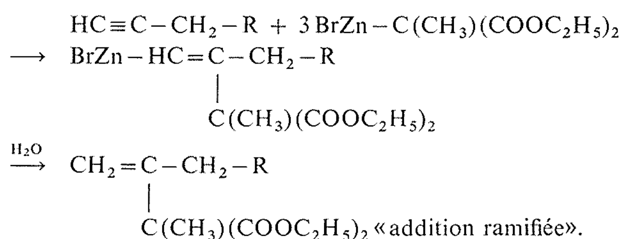
(1) A. Étienne, G. Lonchambon, P. Giraudeau et G. Durand, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 795.
(2) A. Étienne, G. Lonchambon et P. Giraudeau, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 659.
(3) A. Étienne, B. Bonte, G. Lonchambon et J. Roques, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 969.
(4) Des applications industrielles de ce produit sont signalées comme mère de polymérisation et de copolymérisation.
(5) Allied Chemical Corporation, brevet américain, n° 3 065 231, 1962.
(6) F. Tanimoto, T. Tanaka, H. Kitano et K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 1966, p. 1922.
(7) Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, brevet français, n° 1 532 052, 1968.
(8) A. Étienne, B. Bonte et B. Druet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 242.
(9) G. C. Clayton, *Chem. Ber.*, 28, 1895, p. 1666.
(10) K. Fukui, F. Tanimoto et H. Kitano, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38, 1965, p. 1586.

*Conservatoire national des Arts et Métiers,*
*Laboratoire de Chimie industrielle,*
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris* Cedex 03.

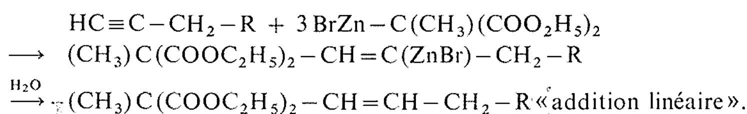
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'addition de l'organozincique dérivant du méthyl-bromo-malonate d'éthyle sur les composés β-acétyléniques. Applications à la synthèse de lactones et de lactames.* Note (*) de M[lle] **Marie-Thérèse Bertrand**, M. **Gilles Courtois** et M[me] **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

L'organozincique $BrZn-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$ s'additionne aisément à la triple liaison d'alcools, d'éthers oxydes et d'amines β-acétyléniques vrais, pour conduire de façon univoque à des composés à structure méthylénique, avec cyclisation totale en lactone dans le cas des alcools et cyclisation partielle en lactame dans le cas des amines secondaires.

INTRODUCTION. — Nous avons récemment montré ([1]) que le zincique dérivant du bromo-méthylmalonate d'éthyle, préparé au sein du méthylal, donnait facilement lieu à une réaction d'addition sur la triple liaison de carbures acétyléniques vrais et de composés propargyliques $HC \equiv C-CH_2-R$ ($R = OH$, $OR'$, $NHR'$, $N(R')_2$), généralement selon le schéma réactionnel :

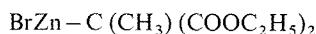



Dans quelques cas, nous avons observé l'addition en sens inverse :




Enfin, nous avons obtenu la cyclisation en lactone et lactame à cinq chaînons (ou parfois à six chaînons) pour $R = OH$ et $R = NH-R'$.

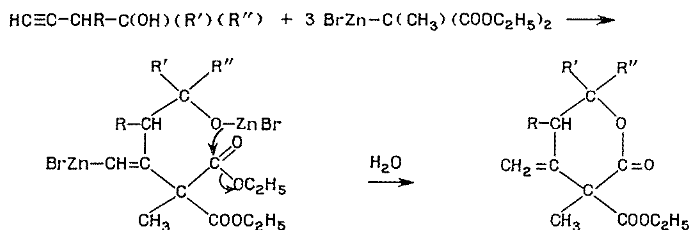
Dans ce travail, nous avons étudié le comportement du zincique




vis-à-vis de dérivés β-acétyléniques, afin de déterminer dans ce cas de structure les caractères généraux de la réaction d'addition et d'en déduire d'éventuelles applications.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1° *Action sur les alcools β-acétyléniques.* Notre étude a été effectuée sur plusieurs alcools β-acétyléniques primaires, secondaires et tertiaires; ces alcools ont été préparés par synthèse organoaluminique selon ([2]).

Dans tous les cas envisagés, la réaction a lieu facilement et conduit uniquement à la structure méthylénique résultant d'une addition « ramifiée », avec, en outre, cyclisation au sein du milieu réactionnel en une lactone à six chaînons :




Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

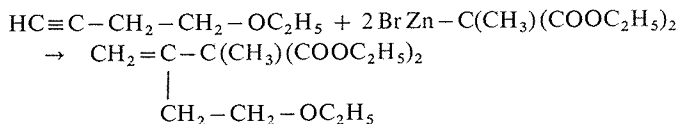
| Alcools $HC\equiv C-CH(R)-C(OH)(R')(R'')$ | Conditions (h) 42°C | Rdt % en lactone |
|---|---|---|
| R = H, R′ = H, R″ = H | 4 | 38 |
| | 23 | 40 |
| R = H, R′ = H, R″ = $CH_3$ | 4 | 53 |
| | 23 | 52 |
| R = H, R′ = H, R″ = $C_6H_5$ | 4 | 70 |
| | 23 | 68 |
| R = H, R′ = H, R″ = $CH(CH_3)_2$ | 4 | 62 |
| | 23 | 60 |
| R = H, R′ = $CH_3$, R″ = $CH_3$ | 4 | 70 |
| | 23 | 79 |
| R = $CH_3$, R′ = H, R″ = H | 4 | 60 |
| | 23 | 50 |

Avec l'alcool β-acétylénique substitué $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2OH$ nous n'avons pas observé d'addition sur la triple liaison même en augmentant jusqu'à 23 et même 72 h le temps de chauffage des réactifs ; la seule réaction décelée est une réaction de transestérification, puisqu'on isole après hydrolyse :



$$CH_3-CH(COOC_2H_5)-CO-O-CH_2-CH_2-C\equiv C-CH_3 \quad (\Delta\,4\,h \text{ à } 42°C,\ Rdt = 30\,\%)$$

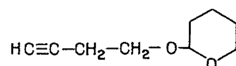
2° *Action sur les éthers-oxydes β-acétyléniques.* — La réaction a d'abord été étudiée sur l'éther-oxyde $HC\equiv C-CH_2-CH_2-OC_2H_5$ préparé selon ([3]) et ([4]). La réaction, sensiblement plus lente que la réaction d'addition à un alcool, conduit uniquement au produit d'addition « ramifiée » :



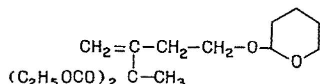
$$HC\equiv C-CH_2-CH_2-OC_2H_5 + 2\,BrZn-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2 \rightarrow CH_2=C(CH_2-CH_2-OC_2H_5)-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$$

($\Delta$ 4 h à 42°C, Rdt = 25 % ; $\Delta$ 23 h à 42°C, Rdt = 56 %).

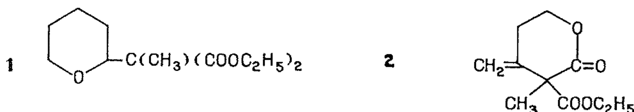
Nous avons ensuite envisagé la réaction avec l'éther-oxyde tétrahydropyrannylé :



Dans ce cas et contrairement aux observations faites avec l'éther-oxyde précédent ainsi qu'avec l'éther tétrahydropyrannylé α-acétylénique [1], nous n'obtenons pas le produit d'addition attendu :

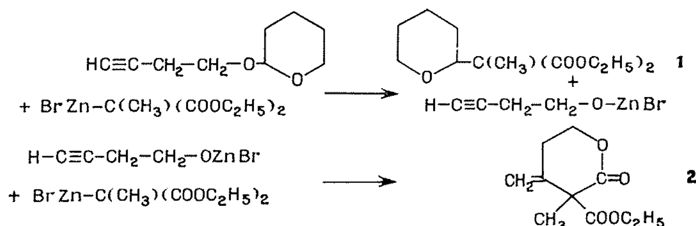


mais un mélange de deux composés **1** et **2**, ce dernier étant identique à la lactone formée avec $HC{=}C-CH_2-CH_2OH$ :



(Δ 4 h à 42°C, **1** : 35%, **2** : 33%; Δ 23 h à 42°C, **1** : 45% **2** : 35%).

Ces résultats peuvent s'interpréter par l'intervention d'une réaction de rupture de la fonction acétal, suivie d'une addition sur la triple liaison de l'alcoolate zincique libéré, puis d'une cyclisation en lactone :

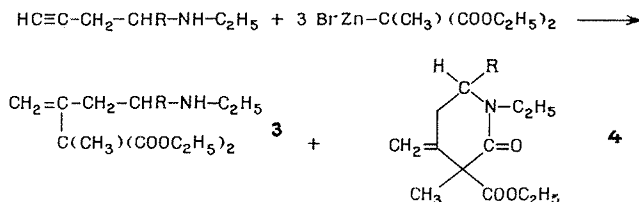


3° *Action sur les amines secondaires β-acétyléniques.* — La réaction a été étudiée avec les amines secondaires préparées selon [5] :

$$HC\equiv C-CH_2-CH(R)-NH-C_2H_5, \qquad R = H, C_6H_5;$$

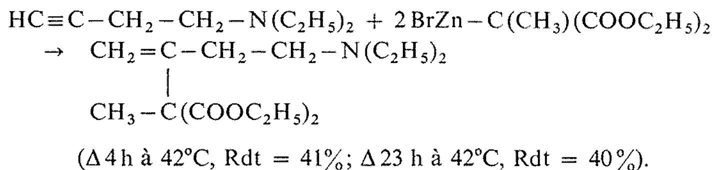
Dans chaque cas, la réaction a lieu uniquement dans le sens de l'addition « ramifiée »; la cyclisation en lactame a été observée : cependant elle paraît difficile à obtenir car elle n'est que partielle après 4 et même 23 h de chauffage des réactifs à 42°C.





R = H, Δ 4 h à 42°C, Rdt = 30% : 3/4 = 85/15 ;
Δ 23 h à 42°C, Rdt = 45% : 3/4 = 80/20 ;
R = $C_6H_5$, Δ 4 h à 42°C, Rdt = 32% : 3/4 = 90/10 ;

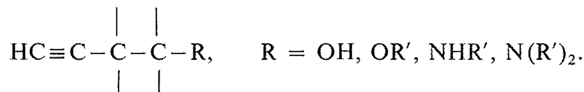
4° *Action sur une amine tertiaire β-acétylénique.* — La réaction a été étudiée avec l'amine $HC\equiv C-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ préparée à partir de l'alcool correspondant selon (6). L'addition a lieu facilement et conduit uniquement au produit d'addition « ramifiée » :



$$HC\equiv C-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 + 2\,BrZn-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2 \rightarrow CH_2=C(-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$$

(Δ 4 h à 42°C, Rdt = 41 %; Δ 23 h à 42°C, Rdt = 40 %).

Conclusion. — Le zincique dérivant du méthyl bromo-malonate d'éthyle s'additionne facilement et de façon univoque à la triple liaison de composés β-acétyléniques variés :



$$HC\equiv C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-R, \qquad R = OH, OR', NHR', N(R')_2.$$

Lorsque la cyclisation est possible (R = OH, NHR'), cette réaction conduit à des lactones et des lactames à six chaînons.

*Remarque.* — La structure de tous les composés obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 3 mars 1975.

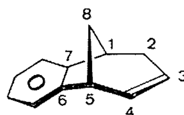
(1) M. T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1945.
(2) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, [13], n° 1, 1956, p. 161.
(3) G C. Harrison et H. Diehl, *Organic Syntheses*, J. Wiley and Sons ed., New York, 1964, Coll. III, p. 370.
(4) P. A. McCusker et J. W. Kroeger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 213.
(5) C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 44, 1972, p. 69.
(6) M. Olomucki, I. Marzak et R. Epsztein, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 952.

*Laboratoire de Synthèse organique,*
*Groupe de Recherches de Chimie organique,*
*Université de Poitiers,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

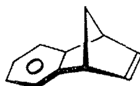
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de dérivés du benzo-*6.7 *bicyclo-*[3.2.1.] *octadiène-*3.6. *Synthèse des chloro-*3 *et bromo-*3 *benzo-*6.7 *bicyclo-*[3.2.1] *octadiène-*3.6 *ones-*2, *et de l'énone non halogénée correspondante.* Note (*) de MM. **Bernard Cheminat** et **Bernard Mège,** présentée par M. Ivan Peychès.

L'agrandissement de cycle du benzo-5.6 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5, — par addition des dihalogéno-carbènes sur la double liaison —, conduit à des dérivés du benzo-6.7 bicyclo-[3.2.1] octadiène-3.6. On décrit ici le moyen d'obtenir les chloro-3 et bromo-3 benzo-6.7 bicyclo-[3.2.1] octadiène-3.6 ones-2, et propose une nouvelle voie d'accès à l'énone non halogénée correspondante. On donne par ailleurs une description détaillée des caractéristiques RMN de quelques dérivés de ce système benzo-bicyclique, en les étudiant en présence de Eu $(FOD)_3$.

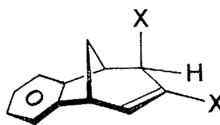
En marge de nos travaux sur les dérivés du bicyclo-[3.2.1] octène ([1]), nous avons entrepris l'étude d'un système bicyclique voisin, le système benzo-6.7 bicyclo-[3.2.1] octadiénique, dans le but de rechercher des éléments permettant de rapprocher, ou au contraire de différencier ces deux systèmes bicycliques, tant sur le plan de la stéréochimie qu'en ce qui concerne leur réactivité.



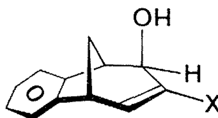

(I)



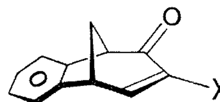
(II)




(III)




(IV)




(V)

X : Cl Br

Nomenclature : a b

Une publication très récente ([2]) nous incite à présenter cette Note relative à la synthèse de trois substrats intéressants : les chloro-3 et bromo-3 benzo 6.7 bicyclo-[3.2.1] octadiène-3.6 ones-2, et la cétone éthylénique non halogénée correspondante.

La synthèse de dérivés du benzo-6.7 bicyclo-[3.2.1] octadiène-3.6 (**I**) à partir du benzo-5.6 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5 (**II**) (benzonorbornadiène) a été réalisée [([3]), ([4])] en soumettant cette oléfine à l'action des dihalogéno-carbènes : $CX_2$ obtenus par la méthode

de Doering et Hoffman ($CHX_3$, *t*-BuOK) ([5]). Le rendement de l'agrandissement de cycle est malheureusement très faible (de l'ordre de 5%) en série chlorée [obtention de (**III** *a*)] ([3]), et il reste médiocre (environ 35%) en série bromée [obtention de (**III** b)] ([4]).

Cependant, constatant la possibilité d'améliorer le rendement en (**III** *b*) ([6]) (rendement porté à 60%), en choisissant une autre méthode de génération du carbène — la méthode de Seyferth (décomposition thermique de $C_6H_5HgCBr_3$) ([7]) —, nous avons cherché à obtenir, de la même façon, un meilleur résultat en série chlorée. En même temps que d'autres auteurs ([2]), nous avons pu préparer le dérivé dihalogéné (**III** *a*) avec un rendement moyen de 65 à 70%, en utilisant la méthode de Makosza ($CHCl_3$, NaOH 50%, chlorure de triéthylbenzylammonium) ([8]).

Les *exo*-dihalogéno-2.3 benzo-6.7 bicyclo-[3.2.1] octadiènes-3.6 (**III** *a*) et (**III** *b*) [([3]), ([4]), ([9])] peuvent être hydrolysés dans un mélange hydro-acétonique, en présence de $CaCO_3$. Les alcools allyliques (**IV** *a*) et (**IV** *b*) obtenus sont facilement oxydés par le réactif de Jones : on obtient ainsi les chloro-3 et bromo-3 benzo-6.7 bicyclo-[3.2.1] octadiène-3.6 ones-2 (**V** *a*) et (**V** *b*).

(**V** *a*) : F 96-97° ($H_2O$-EtOH); infrarouge : 1 695 $cm^{-1}$ (C=O), 1 587 $cm^{-1}$ (C=C).

(**V** *b*) : F 109–110°C ($H_2O$-EtOH); infrarouge : 1 692 $cm^{-1}$ (C=O), 1 582 $cm^{-1}$ (C=C).

TABLEAU I

*Déplacements chimiques* δ ($10^{-6}$).

| Protons | (V *a*) | (V *b*) | Protons | (V *a*) | (V *b*) |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_1$ | dd 4,03 | dd 4,10 | $H_{8syn}$, $H_{8anti}$ | m 2,66 | m 2,75 |
| $H_4$ | dd 7,50 | dd 7,81 | | | |
| $H_5$ | ddd 3,75 | ddd 3,75 | 4 H Ar | m 7,20 | m 7,20 |

TABLEAU II

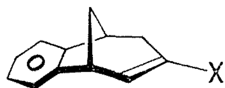
*Constantes de couplage* \|*J*\| (Hz)

| Constantes \| J \| | (V *a*) | (V *b*) | Constantes \| J \| | (V *a*) | (V *b*) |
|---|---|---|---|---|---|
| J ($H_4-H_5$) | 7,2 | 7,2 | J ($H_1-H_{8syn}$) | ~0,8 | ~0,8 |
| J ($H_4-H_{8anti}$) | 1,2 | 1,2 | J ($H_5-H_{8syn}$) | ~0,8 | ~0,8 |
| J ($H_1-H_{8anti}$) | 3,8 | 4,0 | J ($H_{8anti}-H_{8syn}$) | 10,6 | 10,6 |
| J ($H_5-H_{8anti}$) | 4,2 | 4,0 | | | |

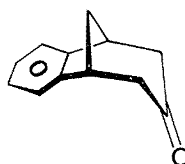
Les spectres de RMN de (**V** *a*) et (**V** *b*) sont très semblables (tableaux I et II); afin d'obtenir une meilleure observation des constantes de couplage (tableau II), en particulier de celles imputables aux protons $H_{8syn}$ et $H_{8anti}$ ([9]), les énones (**V** *a*) et (**V** *b*) ont été étudiées en présence du complexe Eu $(FOD)_3$ (rapport molaire inducteur/soluté respectivement égal à 0,215 et 0,170).

Comme le dérivé dibromé (**III** *b*) ([4]), le dérivé dichloré (**III** *a*) est facilement réduit par $LiAlH_4$; le chlorure vinylique (**VI** *a*) obtenu ($É_6$ 121–124°), que nous avons également préparé par la méthode de Lansbury ([10]), est, à l'instar de son analogue bromé (**VI** *b*) ([4]), aisément hydrolysé, par $H_2SO_4$ concentré, en la benzo-6,7 bicyclo-[3.2.1] octène-6 one-3 (**VII**) ([4]).

La réduction des halogénures (III *a*) ou (III *b*) par le lithium, en milieu *t*-BuOH-THF, permet d'obtenir l'oléfine (I) [(2), (6)], qui, traitée par l'acétate de manganèse (11), conduit à l'acétate *exo* (VIII) (3), accompagné d'une faible proportion de son isomère *endo* (IX) (3).

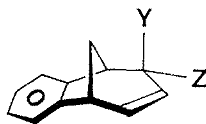



(VI)




(VII)

L'hydrogénolyse du mélange de ces acétates, par $LiAlH_4$, donne le mélange des alcools allyliques correspondants (X) et (XI), que nous avons pu séparer par chromatographie sur colonne de silice.




| | Y | Z |
|---|---|---|
| (VIII)......... | OAc | H |
| (IX).......... | H | OAc |
| (X)........... | OH | H |
| (XI).......... | H | OH |




(XII)

Les caractéristiques RMN des alcools (X) et (XI) sont réunies dans les tableaux *III* et IV; en ce qui concerne le composé hydroxylé *exo* (X), les constantes de couplage correspondant aux protons $H_1$, $H_5$, $H_{8syn}$ et $H_{8anti}$ n'ont pu être mises en évidence que par double irradiation, en présence de Eu (FOD)$_3$ (rapport molaire inducteur/soluté égal à 0,052).

TABLEAU III

*Déplacements chimiques* δ ($10^{-6}$)

| Protons | (X) | (XI) |
|---|---|---|
| $H_1$........... | m 3,28 | m 3,38 |
| $H_2$........... | dd 4,03 | ddd 4,30 |
| $H_3$........... | ddd 5,26 | ddd 5,05 |
| $H_4$........... | dd 6,35 | dddd 6,16 |
| $H_5$........... | dd 3,28 | dd 3,13 |
| $H_{8syn}$.......... | m 2,25 | dt 2,11 |
| $H_{8anti}$......... | | dtd 2,40 |
| 4 H Ar........ | m 7,15 | m 7,15 |

TABLEAU IV

*Constantes de couplage* \| J \| (Hz)

| Constantes \| J \| | (X) | (XI) |
|---|---|---|
| $J(H_1-H_2)$.......... | ~2,0 | 5,5 |
| $J(H_1-H_{8syn})$......... | ≦1,0 | ~1,0 |
| $J(H_1-H_{8anti})$........ | 4,2 | ~4,5 |
| $J(H_1-H_3)$.......... | 1,6 | 1,8 |
| $J(H_2-H_3)$.......... | ~3,6 | ~2,5 |
| $J(H_2-H_4)$.......... | ~1,0 | ~2,5 |
| $J(H_2-H)_{8anti}$........ | <0,5 | 0 |
| $J(H_3-H_4)$.......... | 9,4 | 9,6 |
| $J(H_4-H_5)$.......... | 6,4 | 6,4 |
| $J(H_4-H_{8anti})$........ | 1,0 | 1,2 |
| $J(H_5-H_{8syn})$......... | ≦1,0 | ~1,0 |
| $J(H_5-H_{8anti})$........ | 4,2 | 4,5 |
| $J(H_{8anti}-H_{8syn})$...... | 10,0 | 10,2 |

L'alcool (**X**) peut également être obtenu par réduction avec du lithium, en milieu *t*-BuOH-THF, de l'*exo*-hydroxy-2 chloro-3 benzo-6.7 bicyclo-[3.2.1] octadiène-3.6 (**IV** *a*).

L'oxydation ménagée du mélange des alcools allyliques (**X**) et (**XI**), par $MnO_2$ activé, conduit à la cétone éthylénique (**XII**) ([2]).

Les spectres RMN ont été enregistrés avec un appareil « Varian T 60 » (solvant : $CDCl_3$; référence interne : TMS); les abréviations suivantes sont utilisées : d (doublet), t (triplet), m (multiplet).

(*) Séance du 10 mars 1975.

([1]) B. Cheminat et B. Mège, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2233, et travaux antérieurs.

([2]) Z. Goldschmidt et U. Gutman, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 3327.

([3]) H. Tanida, K. Tori et K. Kitahonoki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3212.

([4]) K. Kitahonoki, Y. Takano, A. Matsuura et K. Kotera, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 335.

([5]) W. Von E. Doering et A. K. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.

([6]) J. W. Rosenthal et S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2683.

([7]) D. Seyferth, J. M. Burlitch R. J. Minasz, J. Y. P. Mui, H. D. Simmons, A. J. H. Treiber et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4259.

([8]) M. Makosza et M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4659.

([9]) L'espace *exo* contient le pont méthylénique; les dénominations *anti* et *syn* sont données par rapport au pont fonctionnel.

([10]) P. T. Lansbury et E. J. Nienhouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4290.

([11]) J. R. Gilmore et J. M. Mellor, *J. Chem. Soc.*, C, 1971, p. 2355.

*Groupe de Recherches*
*de Chimie Organique I,*
*École nationale supérieure de Chimie,*
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des coefficients de diffusion en volume du cobalt dans le fer γ et dans des alliages fer-cobalt.* Note (*) de MM. **Gérard Henry**, **Gérard Barreau** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de diffusion en volume du cobalt dans le fer pur ou dans des alliages fer-cobalt contenant jusqu'à 20 % at. de soluté ont été déterminés dans le domaine des températures où la structure est cubique à faces centrées.

L'énergie d'activation du processus varie en fonction de la teneur en cobalt et présente un maximum pour une teneur voisine de 7 % at. Co.

Nous avons étudié, à l'aide du radiotraceur $^{60}Co$, l'hétérodiffusion en volume à dilution infinie dans le fer pur, sous sa forme allotropique cubique à faces centrées; nous avons en outre cherché à préciser l'influence d'une quantité donnée de cobalt ajoutée au fer de base – cette dernière restant limitée à 20 % at. Co – sur ce processus d'hétérodiffusion. Les essais ont été effectués dans le domaine des températures comprises entre 960 et 1 220°C.

Les échantillons utilisés ont été préparés par métallurgie des poudres de façon à disposer ensuite de matériaux contenant aussi peu d'impuretés que possible. A cette fin, nous avons respectivement employé une poudre de fer ex-carbonyle de pureté : 99,9 % et une poudre de cobalt de pureté : 99,8 % résultant de la réduction de l'oxyde $Co_3O_4$. Des agglomérés ont été mis en forme sous 5 t/cm$^2$ à 20°C par compression uniaxiale en matrice flottante. Les traitements ultérieurs imposés ont été les suivants :

– Cas des échantillons de fer pur : frittage de 90 h à 890°C sous hydrogène sec, laminage à 20°C ($\tau$ = 35 %), recuit final de 65 h à 900°C sous la même atmosphère que précédemment;

– Cas des échantillons fer-cobalt : frittage de 2 h à 1 400°C sous hydrogène sec, laminage ($\tau$ = 40 %), recuit final de 24 h à 1 150°C sous la même atmosphère. Les teneurs en cobalt considérées ont été respectivement de 6, 10, 15 et 20 % at.

Au terme de cette élaboration la porosité résiduelle, essentiellement du type « fermé », était inférieure à 5 %; les tailles de grain étaient par ailleurs comparables, de l'ordre de 100 μ. Après dépôt électrolytique de $^{60}Co$, les couples de diffusion ainsi obtenus ont été scellés sous vide dans des ampoules de quartz, puis soumis à des traitements thermiques dont la durée variait de 2 h à 1 220°C à 5 jours à 960°C. Les courbes activité résiduelle pénétration, déterminées par spectrométrie γ (rayonnements γ du $^{60}Co$ de 1,17 et 1,33 MeV), ont été dépouillées par la méthode de Gruzin généralisée [(1), (2), (3)], en tenant compte des simplifications rendues possibles en raison de la faible valeur du coefficient d'absorption des matériaux employés vis-à-vis des rayonnements considérés.

Les valeurs des coefficients de diffusion en volume déduits par ce formalisme ont été portées en fonction du paramètre 1/T, ce qui a permis de tracer les différentes droites de la figure 1. On constate essentiellement que la pente de la droite obtenue dans le cas de

l'alliage Fe – 6Co se distingue nettement de celles des autres droites relatives, soit au fer de base, soit aux autres alliages fer-cobalt considérés. Par ailleurs, aux températures supérieures à 1 150°C, les coefficients de diffusion observés avec les alliages sont toujours supérieurs à ceux mesurés dans le cas du fer pur. Les énergies d'activation et les facteurs de fréquence caractérisant les processus diffusionnels mis en jeu dans l'intervalle de tem-

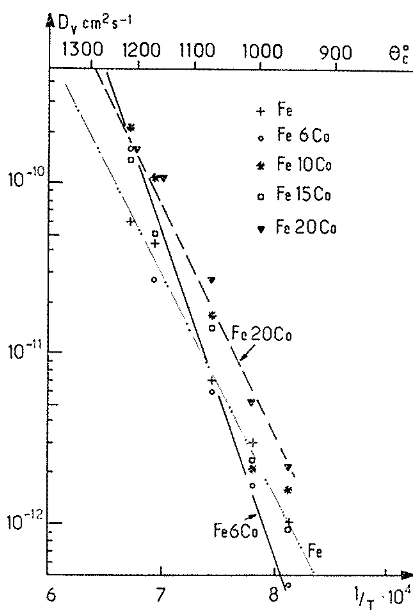



Fig. 1. — Coefficients de diffusion en volume en fonction de 1/T.

pérature exploré, ont été calculés en appliquant la méthode classique des moindres carrés. Les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau suivant :

| % at. Co............. | 0 | 6 | 10 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|
| $D_0$ ($cm^2.s^{-1}$)............ | 0,029 | 20,54 | 15,65 | 1,982 | 0,306 |
| $Q_v$ ($kcal.mole^{-1}$).......... | 59,1 ± 4,8 | 76,8 ± 6,2 | 73,8 ± 6,7 | 69,2 ± 5,6 | 62,5 ± 6,2 |

La figure 2 représente par ailleurs la variation de l'énergie d'activation en fonction de la teneur en soluté des alliages fer-cobalt considérés. Sur cette même figure ont été reportées trois valeurs extraites des résultats publiés récemment par Hirano et Cohen (4). Il y a bon accord entre ces mesures et celles faisant l'objet de cette Note; on en déduit en particulier que l'énergie d'activation varie en fonction de la teneur en cobalt et qu'elle présente — entre 0 et 30 % at. Co — deux extremums : un maximum pour une teneur voisine de 7 % at. Co et un minimum pour une concentration de l'ordre de 25 % at. Co.

Il est intéressant de souligner que de tels extremums ont été également mis en évidence par Okada (5) dans le cas de la diffusion du $^{59}Fe$ au sein d'alliages fer-cobalt. Wanin et Kohn (6) ont, eux aussi, étudié la diffusion du $^{60}Co$ dans des alliages Fe-Co mais contenant de 30 à 50 % at. Co et à une température unique (1 200°C) ce qui rend difficile toute comparaison.

Deux remarques complémentaires peuvent être formulées. En premier lieu, l'énergie d'activation de la diffusion à dilution infinie du Co dans le fer $\gamma$, trouvée ici égale à 60 kcal.mole$^{-1}$ environ, est similaire à celle mentionnée par Hirano [4]; elle est cependant sensiblement inférieure aux valeurs indiquées par Suzuoka [9] ou Gruzin [10] à savoir respectivement 72,9 et 72,5 kcal.mole$^{-1}$. L'influence éventuelle de court-circuits de diffusion, liés à la présence de pores résiduels au sein des échantillons considérés dans la présente étude, ne semble pas devoir être retenue pour justifier un tel écart, dès l'instant

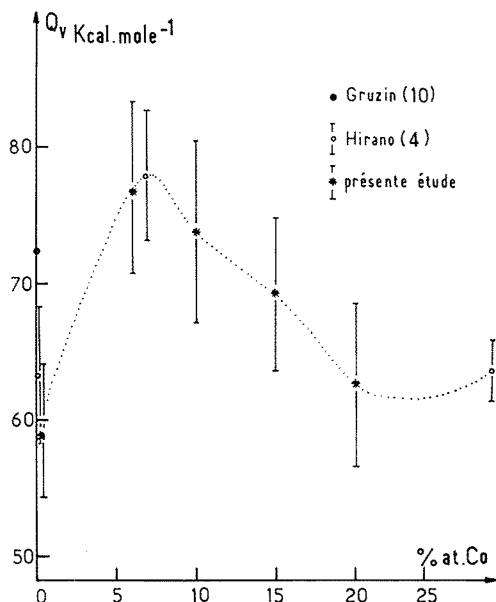



Fig. 2. — Énergie d'activation en fonction de la teneur en cobalt.

où une valeur similaire à celle ici mentionnée a été évaluée par Hirano et ce à partir de matériaux élaborés de façon conventionnelle. Par contre, une différence de pureté serait susceptible de justifier l'écart précité.

En second lieu, la méthode autoradiographique nous a permis de mettre en évidence la contribution non négligeable de la diffusion intergranulaire aux températures inférieures à 1 100°C. La prise en compte de la portion non linéaire des courbes $\log I = f(x^2)$ par la méthode de Fischer a conduit à une valeur approximative de $10^{-14}$ cm$^3$.s$^{-1}$ en ce qui concerne le produit ($D_j\ \delta_j$) à la température de 960°C.

*En conclusion*, cette étude de la diffusion d'un élément d'une espèce donnée (ici le cobalt) dans une solution solide contenant une quantité non négligeable de ce même élément (dans le cas présent une solution solide C. F. C. fer-cobalt) a essentiellement montré que :

— Les caractéristiques diffusionnelles classiques ($D_0$ et Q) ne demeuraient pas constantes;

— Leur évolution pouvait s'inverser en fonction du titre de la solution solide au sein de laquelle s'effectue la diffusion.

Ces résultats méritent d'autant plus d'être signalés qu'une étude de diffusion chimique sur couples classiques concernant le même système Fe-Co, effectuée par Badia [(7), (8)], n'a pas permis de mettre aussi précisément en évidence les fluctuations de l'énergie d'activation caractérisant le processus diffusionnel lorsque la concentration en soluté varie. Bien qu'aucun formalisme théorique ne permette pour l'instant de prévoir ou de justifier de tels résultats expérimentaux dans le cas de la diffusion intéressant des alliages binaires C. F. C. suffisamment riches en soluté, on peut toutefois supposer que la modification de la valeur de l'énergie de liaison entre atomes en fonction de leur environnement est susceptible d'exercer un rôle non négligeable sur de tels processus.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 86, 1952, p. 289.
(2) G. Seibel, *Thèse*, Paris, 1962.
(3) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, I, P.U.F., 1966, p. 264.
(4) K. Hirano et M. Cohen, *Trans. Jap. Inst. Met.*, 13, n° 2, 1972, p. 96.
(5) T. Okada, *Thèse*, Paris, 1966.
(6) M. Wanin et A. Kohn, *Comptes rendus*, 267, Série C, 1968, p. 1552.
(7) M. Badia, *Thèse*, Nancy, 1969.
(8) M. Badia et A. Vignes, *Acta Met.*, 17, n° 2, 1969, p. 177.
(9) T. Suzuoka, *Jap. Inst. Met.*, 2, 1961, p. 176.
(10) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 94, 1954, p. 681.

*Laboratoire de Structure des matériaux métalliques*
*Université Paris XI, Centre d'Orsay*,
91405 *Orsay*.

MÉTALLURGIE. — *Application de l'analyse thermique différentielle à la détermination de l'enthalpie de la transition de phase α → β du titane et du zirconium.* Note (*) de

M^lle **Mireille Harmelin** et M. **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse thermique différentielle est utilisée comme technique d'analyse microcalorimétrique à haute température. Nos résultats indiquent, pour la variation d'enthalpie liée au passage de la structure hexagonale compacte à la structure cubique centrée, la valeur de 4 213 J. $mol^{-1}$ pour le titane et celle de 3 996 J.$mol^{-1}$ pour le zirconium.

Notre étude a eu pour but la détermination de l'enthalpie de la transition α → β du titane et du zirconium (passage de la structure hexagonale compacte à la structure cubique centrée) en faisant appel aux possibilités nouvelles offertes par l'analyse thermique différentielle. En effet, cette technique a subi depuis ces dernières années des améliorations importantes en rapport avec la réduction de la taille de l'échantillon et la disposition de celui-ci à l'intérieur de la soudure du thermocouple ([1]). Ces deux caractéristiques, jointes à l'utilisation de thermocouples de sensibilité élevée (alliages de platinel) sont favorables à des déterminations microcalorimétriques ([2]). La méthode repose sur l'étalonnage calorimétrique du dispositif d'analyse thermique différentielle à l'aide de substances présentant une transition de phase dont l'enthalpie est connue. On détermine ainsi le facteur de proportionnalité K reliant la surface du pic S à la chaleur Q mise en jeu par la transition considérée :

$$K = Q/S = m.\Delta H/M.S,$$

($m$, masse de la prise d'essai; ΔH, enthalpie molaire de la transformation choisie comme étalon calorimétrique; M, masse molaire de l'étalon).

TABLEAU

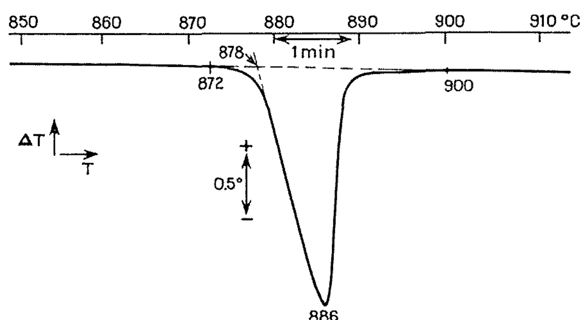
*Valeurs trouvées pour l'enthalpie de la transition α → γ du fer*

| Qualité du fer | Prise d'essai Masse (mg) | Prise d'essai Volume (μl) | Vitesse de chauffage (°C/mn) | $\Delta H^0_{\alpha\to\gamma}$ (J.$mol^{-1}$) ([a]) | $\Delta H^0_{\alpha\to\gamma}$ (J.$mol^{-1}$) ([b]) |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 77,9 | 10 | 3,0 | 778 | 787 |
| | 73,8 | 9,5 | 3,8 | 812 | 820 |
| | 40,90 | 5 | 1,5 | 916 | 925 |
| | 36,33 | 4,5 | 8,0 | 908 | 921 |
| B | 47,84 | 6 | 2,0 | 904 | 911 |
| | 39,84 | 5 | 1,8 | 908 | 916 |
| | 33,74 | 4 | 7,5 | 895 | 904 |

([a]) Étalonnage basé sur l'enthalpie de fusion du sulfate de sodium.
([b]) Étalonnage basé sur l'enthalpie de transformation allotropique du chlorure de baryum.

Dans la présente étude, ont été choisis comme étalons calorimétriques, le sulfate de sodium, $Na_2SO_4$ [fusion observée entre 883 et 892°C, $\Delta H^0_{\delta\to l}$ = 23 010 J.$mol^{-1}$ ([3])] et le chlorure de baryum, $BaCl_2$ [transformation allotropique observée entre 929 et 935°C,

$\Delta H^0_{\alpha \to \beta} = 17\,150\ J.mol^{-1}$ ([4])]. La validité de l'étalonnage ainsi obtenu a été vérifiée à l'aide de la transformation $\alpha \to \gamma$ du fer, dans le cas de deux qualités de fer pur : un fer purifié au Centre d'Études de Chimie métallurgique par fusion de zone suivie d'une fusion au four à plasma (qualité A) et un fer fourni par le laboratoire de Métallurgie de l'École des Mines de Saint-Étienne, refondu au four à plasma (qualité B) [([5]), ([6])]. Le tableau rassemble nos résultats.




Exemples de pics d'analyse thermique différentielle traduisant la transformation $\alpha \to \beta$ du titane et du zirconium chauffés en atmosphère d'hélium.

Fig. 1. — Titane élaboré suivant le procédé Van Arkel : masse d'échantillon 36 mg, vitesse de chauffage 8°/mn, vitesse de défilement du papier 50 mm/mn.

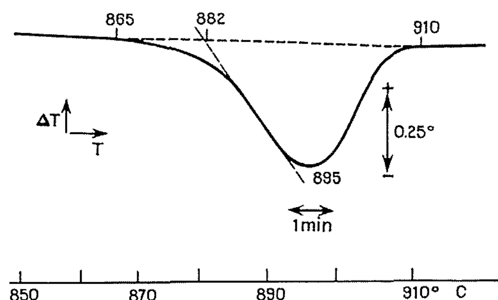



Fig. 2. — Titane élaboré par le procédé Kroll et purifié par fusion au four à bombardement électronique : masse d'échantillon 43 mg, vitesse de chauffage 5,3°/mn, vitesse de défilement du papier 20 mm/mn.

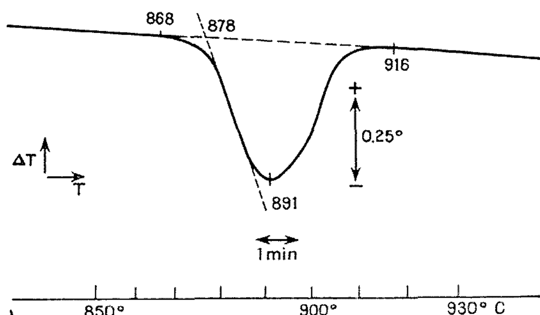



Fig. 3. — Zirconium élaboré par le procédé Kroll et purifié par fusion au four à bombardement électronique : masse d'échantillon 55 mg, vitesse de chauffage 9°/mn, vitesse de défilement du papier 20 mm/mn.

On remarque dans le cas des échantillons de fer de volume de 4 à 6 μl, une très bonne concordance avec les valeurs déjà publiées [(5), (7)]. C'est pourquoi nous avons retenu ces données pour l'étalonnage calorimétrique final de notre dispositif ATD, en prenant $\Delta H^\circ = 911 \text{ J.mol}^{-1}$ comme enthalpie molaire de référence pour la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer. Les échantillons de titane et de zirconium ont été usinés sensiblement aux mêmes cotes que le fer étalon (masses de l'ordre de 40 mg pour le titane et de 55 mg pour le zirconium). Le prélèvement a été fait sur des éponges Kroll purifiées par fusion au four à bombardement électronique [(8), (9)]. Du titane de pureté plus élevée préparé au C. E. C. M. par M. Bigot suivant le procédé Van Arkel (10) a également servi aux déterminations.

L'analyse statistique des résultats conduit aux valeurs suivantes :

– pour le *titane Van Arkel* (*fig.* 1) : $\Delta H^0_{\alpha\rightarrow\beta} = 4\,213 \text{ J.mol}^{-1}$ (moyenne obtenue avec six échantillons différents, écart type = 185);

– pour le *titane élaboré par le procédé Kroll* et purifié par fusion au four à bombardement électronique (*fig.* 2) : $\Delta H^0_{\alpha\rightarrow\beta} = 3\,996 \text{ J.mol}^{-1}$ (moyenne obtenue avec sept échantillons différents, écart type = 96);

– pour le *zirconium élaboré par le procédé Kroll* et purifié par fusion au four à bombardement électronique (*fig.* 3) : $\Delta H^0_{\alpha\rightarrow\beta} = 3\,996 \text{ J.mol}^{-1}$ (moyenne obtenue avec cinq échantillons différents, écart type = 46).

Nous attribuons la valeur plus élevée obtenue avec le titane Van Arkel au fait que la pureté du métal a pour conséquence de réduire l'intervalle de température de la transition et par suite la durée de celle-ci. Ainsi, en appliquant une vitesse de chauffage de 8°/mn, la transition s'effectue en moyenne entre 867 et 890°C et en 3 mn pour le titane Van Arkel alors qu'elle a lieu en 6 mn pour le titane et le zirconium Kroll, respectivement entre 858-910 et 865-912°C. Les pertes de chaleur qui résultent des conditions opératoires non adiabatiques augmentent avec la durée de la transformation et peuvent expliquer le résultat plus faible obtenu avec le titane Kroll comparé au titane Van Arkel. Il est donc à prévoir que l'emploi d'un zirconium plus pur que celui qui a été utilisé pour nos essais conduirait de même à une valeur plus élevée que celle que nous avons trouvée et sans doute voisine de celle du titane Van Arkel.

Comparés aux valeurs déjà publiées [(3), (11), (12)], nos résultats sont en bon accord avec les déterminations expérimentales de Braun, Kohlhaas et Vollmer ($4\,150 \text{ J.mol}^{-1}$) (13) et avec celles de Gel'd et Putintsev (4 175) (14) pour le titane. La valeur de $3\,996 \text{ J.mol}^{-1}$ que nous trouvons pour le zirconium est à rapprocher de celles de Coughlin (3 850) (15) et de Braun (3 975) (13) mais la valeur réelle plus élevée que nous prévoyons se situerait plutôt entre les données de Scott (4 155) et de Skinner (4 360) (3).

*En conclusion*, l'analyse thermique différentielle utilisée en tant que technique d'analyse microcalorimétrique nous a permis de retrouver pour les enthalpies de transition du fer, du titane et du zirconium, des valeurs en bon accord avec celles obtenues par calorimétrie adiabatique ou calorimétrie à chute. D'une mise en œuvre plus simple que les techniques classiques de la calorimétrie, l'analyse thermique différentielle exige toutefois de bien connaître l'influence des paramètres tels que les caractéristiques cinétiques des transitions et leur influence sur les échanges thermiques entre échantillons et thermocouples.

(*) Séance du 24 février 1975.

([1]) C. Mazières, *Ann. Chim. Paris*, 1961, p. 572-622; *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 602-605.

([2]) M. Harmelin, *Communications aux Journées de Calorimétrie et d'Analyse thermique de l'AFCAT Mulhouse*, 3 et 4 mai 1971; *Rennes*, 9 et 10 mai 1974.

([3]) JANAF, *Thermochemical Tables*, 2e Ed. U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 37, 1971.

([4]) O. Kubaschewski, E. LL. Evans et C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 4e Ed., Pergamon Press, Oxford, 1967.

([5]) G. Chaudron, *Monographies sur les métaux de haute pureté, le fer*, 1, 1972, p. 284, Masson et Cie, Paris.

([6]) B. Rondot, *Thèse*, C. N. R. S.-A. O., 10297, 1974.

([7]) F. R. Sale, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 3, 1970, p. 646-650.

([8]) L. Renucci, Ph. Albert et P. Lehr, *Mémoires Scientif. Rev. Métallurg.*, 60, 1963, p. 829-839.

([9]) P. Lehr et Ph. Albert, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 2, 1965, p. 31-46.

([10]) J. Bigot, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 67.

([11]) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley, 1963.

([12]) P. Lehr, *Monographies sur les métaux de haute pureté, titane et zirconium*, II, Masson et Cie, Paris (sous presse).

([13]) M. Braun, R. Kohlhaas et O. Vollmer, *Z. Angew. Phys.*, 25, (6), 1968, p. 365-372.

([14]) Pl V. Gel'd et Yu. V. Putintsev, *Tr. Ural, Politkh. Inst.* 186, 1970, p. 199-200.

([15]) J. P. Coughlin et E. G. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2262.

*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,*
*15, rue Georges-Urbain,*
*94400 Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du rhénium dans le molybdène par activation neutronique.* Note (*) de MM. **Ali A. Samadi** et **Michel Fedoroff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le dosage du rhénium dans le molybdène est réalisé par activation dans les neutrons thermiques. Une extraction en milieu basique suivie d'un échange d'ions en milieu thiocyanate permettent d'isoler le rhénium. Cette méthode donne une limite de détection de $1,5.10^{-9}$ g pour une irradiation de 20 mn dans un flux de neutrons de $4.10^{12}$ cm$^{-2}$.s$^{-1}$.

Le rhénium ne fait pas partie des éléments dosés au cours de l'analyse systématique du molybdène que nous avons mise au point ([1]). Il est cependant important d'en connaître la concentration, car le rhénium est souvent présent dans les minerais de molybdène ([2]). De plus, ses propriétés métallurgiques et chimiques laissent présumer une mauvaise élimination par les méthodes de purification utilisées dans notre laboratoire ([3]).

Le dosage du rhénium dans le molybdène a été peu étudié dans d'autres laboratoires [([4]), ([5]), ([6])] et nous avons cherché à mettre au point une méthode simple et sensible. Les propriétés nucléaires du rhénium permettent de doser cet élément avec une grande sensibilité après irradiation dans les neutrons thermiques. La réaction nucléaire utilisée est la réaction $^{187}$Re $(n, \gamma)^{188}$Re. Le radio-isotope $^{188}$Re est produit avec une section efficace de 73 barn à partir d'un isotope dont l'abondance isotopique est de 62,93 %; il se désintègre avec une période de 16,8 h et sa raie $\gamma$ la plus intense est de 155 keV.

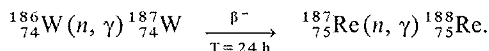
Les radio-isotopes les plus gênants sont produits à partir du molybdène suivant le schéma suivant :



$$^{98}_{42}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}_{42}\text{Mo} \xrightarrow[T=66,7\ h]{\beta^-} {}^{99m}_{43}\text{Tc} \xrightarrow[T=6\ h]{} {}^{99}_{43}\text{Tc} \xrightarrow[T=2,1.10^5\ a]{\beta^-} {}^{99}_{44}\text{Ru (stable)}.$$

Les isotopes de molybdène et de technétium prennent une forte radioactivité qu'il est nécessaire de séparer; cette séparation est rendue difficile par les propriétés chimiques voisines du rhénium et du technétium.

Le molybdène que nous voulions analyser peut contenir jusqu'à 100 µg/g de tungstène. Ce dernier élément peut provoquer une interférence sur le dosage du rhénium par les réactions :



$$^{186}_{74}\text{W}(n,\gamma)^{187}_{74}\text{W} \xrightarrow[T=24\ h]{\beta^-} {}^{187}_{75}\text{Re}(n,\gamma)^{188}_{75}\text{Re}.$$

Toutefois le calcul montre que la teneur apparente en rhénium est inférieure à $0,3.10^{-3}$ µg par gramme de tungstène pour 20 mn d'irradiation dans un flux de neutrons de $5.10^{12}$ cm$^{-2}$.s$^{-1}$ ([7]).

Pour séparer le rhénium nous avons utilisé les possibilités d'extraction de cet élément par les cétones en milieu basique ([8]). Des études nous ont montré que le rhénium à l'état de perrhénate est extrait avec un rendement supérieur à 98 % dans de l'acétone à partir d'une solution de soude de 3 à 7 M. Dans ces conditions seul le technétium VII est aussi extrait. Pour éviter cette extraction nous avons cherché à réduire le technétium; toutefois

cette réduction n'est pas quantitative pour le technétium et provoque en plus la précipitation du molybdène. Aussi avons-nous préféré séparer le technétium dans une deuxième étape en utilisant une résine échangeuse d'anions en présence d'ions thiocyanate (⁹).

Nous avons ainsi établi la méthode de dosage suivante : L'échantillon de molybdène (0,1 à 0,5 g) est irradié pendant 20 mn dans un flux de neutrons thermiques de 3 à $5.10^{12}$ $cm^{-2}.s^{-1}$, avec un étalon formé par 1 à 2 µg de rhénium déposé sur papier filtre à partir d'une solution titrée. Après irradiation l'échantillon est dissous dans de l'eau régale; la solution est ensuite ajustée à NaOH 7 M. Le rhénium et le technétium sont alors extraits par deux fractions d'acétone équilibrée avec NaOH 7 M quelques minutes avant son utilisation.

TABLEAU

*Dosage du rhénium dans quelques échantillons de molybdène*

| Provenance des échantillons | Concentrations en rhénium (µg/g) |
|---|---|
| Ugine Kuhlmann | 0,014 |
| Cime Bocuze | 0,029 |
| Metallwerk Plansee | 0,082 |
| Climax | 0,93 |
| Paramolybdate d'ammonium Ugine Kuhlmann. | 0,0037 |
| Réduction du paramolybdate | 0,0017 |
| Purification par échange d'ions et réduction... | 0,0069 |

Les phases organiques sont lavées par NaOH 7 M, réunies et évaporées en présence de HCl. La concentration est ensuite ajustée à HCl 0,2 M pour un volume de 20 $cm^3$. Cette solution est versée sur une colonne de résine « Dowex » 1 X 10 (granulométrie 56-125 µm, hauteur 120 mm, diamètre 6 mm) avec un débit de 0,2 $cm^3$/mn. Un débit plus rapide provoque l'élution de traces de technétium. La résine est lavée par 30 $cm^3$ de HCl 0,2 M et le rhénium est ensuite élué par 60 $cm^3$ d'une solution de HCl 0,1 M contenant 5 % de $NH_4SCN$, le technétium restant fixé dans la colonne.

Les radioactivités de cette solution et de l'étalon sont mesurées sur un détecteur à semi-conducteur Ge-Li relié à un analyseur d'amplitude d'impulsions. Le calcul est effectué pour la raie $\gamma$ de 155 keV.

Dans les conditions d'irradiation décrites, avec un détecteur de 50 $cm^3$ de volume et de 2,25 keV de résolution pour 1,33 MeV et avec un temps de mesure de 3 h, la limite de détection est de $1,5.10^{-9}$ g de rhénium.

Nous avons appliqué cette méthode de dosage à des échantillons de molybdène de provenance industrielle ou purifiés au C.E.C.M. (tableau). Dans le premier cas nous voyons que la teneur est très variable d'une provenance à l'autre. En ce qui concerne le molybdène purifié au C.E.C.M. nous constatons que le produit de départ contient peu de rhénium et que la méthode de purification par échange d'ions n'abaisse pas la teneur de cet élément. Un mauvais choix du produit de départ aurait fait du rhénium l'impureté métallique dominante du molybdène pur, la concentration des autres impuretés de ce type étant toujours inférieure à 1 µg/g (³).

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) M. Fedoroff, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 159.

(2) C. Allegre, N. Deschamps, J. Faucherre et M. Hanotel-Monstard, *C. R. Sommaire soc. Géol. Fr.*, 8, 1964, p. 297.

(3) G. Lorang, J. P. Langeron et Vu Quang Kinh, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 239.

(4) H. G. Döge, G. Ehrlich, H. Grosse-Ruyken, O. Grossmann et B. Neef, 2e Intern. Symposium, *Reinstoffe in Wissenschaft und Technik*, Dresde, 1965, p. 485.

(5) E. S. Gureev, T. Islamov, I. A. Miranskii et A. A. Khaidarov, *Dokl. Akad. Nauk. Uz. S. S. R.* 25 (2), 1968, p. 21.

(6) Z. K. Doctor et B. C. Haldar, *J. Radioanal. Chem.*, 9, 1971, p. 19.

(7) J. P. Op de Beeck, *J. Radioanal. Chem.*, 4, 1970, p. 137.

(8) Yu G. Sevastianov, *J. Radioanal. Chem.*, 21, 1974, p. 247.

(9) M. Pirs et R. J. Magee, *Talanta*, 8 (6), 1961, p. 395.

*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,*
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Un nouveau composé de l'europium +II : le chlorohydrure d'europium* EuHCl. Note (*) de MM. **Bernard Tanguy**, **Michel Pezat**, **Christian Fontenit** et **Josik Portier**, présentée par M. Henri Moureu.

Obtenu par interaction de $EuH_2$ et $EuCl_2$, EuHCl possède une structure de type PbFCl. Ses propriétés magnétiques ont été étudiées.

Dans une Note précédente nous signalions un nouveau composé de l'europium+II, le fluorochlorure EuFCl ([1]). La proximité des rayons ioniques des ions $H^-$ et $F^-$ permettait d'escompter l'existence d'un chlorohydrure EuHCl. La préparation antérieure de SrHCl par Ehlich et coll, venait renforcer cette hypothèse ([2]); on sait en effet que le strontium et l'europium ont souvent un comportement cristallochimique voisin.

PRÉPARATION. — Par analogie avec la préparation du fluorochlorure nous avons fait réagir $EuH_2$ sur $EuCl_2$, Le chlorure était obtenu par réduction à 700°C de $EuCl_3$ par l'hydrogène et l'hydrure par action à 300°C de l'hydrogène sous pression de 3 bar sur l'europium. Le mélange réactionnel, placé en creuset de molybdène, était introduit dans une bombe en alumine. La réaction y était effectuée à 700°C pendant 15 h sous pression de 3 bar d'hydrogène sec et désoxygéné en raison de l'hygroscopicité du chlorure et du caractère extrêmement réducteur de l'hydrure.

L'analyse radiocristallographique montre que le système $EuH_2$-$EuCl_2$ ne contient qu'une seule phase EuHCl, qui est présente à au moins 94 % pour des proportions stœchiométriques des produits de départ. La principale impureté est l'oxychlorure $Eu_4OCl_6$ mis précédemment en évidence dans le système EuO-$EuCl_2$ par Tanguy et coll, et dont la formation résulte de la présence d'oxygène qu'il est impossible d'éliminer totalement dans nos conditions opératoires ([3]).

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — EuHCl cristallise dans le système quadratique avec une structure de type PbFCl (groupe P 4/*n m n*). Il est donc isotype du fluorochlorure, ainsi que des phases homologues du strontium (tableau),

TABLEAU

| Phases | *a* (Å) | *c* (Å) | Phases | *a* (Å) | *c* (Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| EuHCl.......... | 4,074±0,003 | 6,896±0,004 | SrHCl ([2])........ | 4,092 | 6,947 |
| EuFCl ([1])........ | 4,098±0,003 | 6,945±0,004 | SrFCl ([5])........ | 4,125 | 6,966 |

Au sein du réseau l'europium est entouré de 4 hydrogènes et de 5 chlores avec lesquels il forme un site de symétrie $C_{4v}$.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un échantillon dont les seules impuretés étaient $EuCl_2$ et $Eu_4OCl_6$ qui sont tous deux paramagnétiques et dont la susceptibilité suit une loi de Curie [([3]), ([5])]. Les mesures d'aimantation réalisées entre 4,2 et 300 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant ont montré que la susceptibilité obéissait à une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie paramagnétique faiblement négative ($\theta_p = -5$ K). On peut donc conclure à l'existence à basse température de très faibles interactions antiferromagnétiques.

EuHCl se distingue ainsi des deux autres composés hydrogénés de l'europium, $EuH_2$ et $LiEuH_3$, qui sont tous deux ferromagnétiques [$EuH_2$ : $T_C = 24$ K (6), $LiEuH_3$ : $T_C = 38$ K (7)]. Les fortes interactions ferromagnétiques dans ces composés peuvent être expliquées par des interactions cation-cation, Ces interactions sont très sensibles aux distances interatomiques : dans $EuH_2$ et $LiEuH_3$ les distances intercationiques sont respectivement de 3,81 et de 3,79 Å; elles sont de 4,70 Å dans EuHCl.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) B. TANGUY, M. PEZAT, C. FONTENIT et C. FOUASSIER, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 25.

(2) P. EHLICH, B. ALT et L. GENTSCH, *Z. anorg. allg. Chem.*, 283, 1956, p. 58.

(3) B. TANGUY, B. FRIT, A. LEVASSEUR, R. OLAZCUAGA et C. FOUASSIER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2139.

(4) L. K. FREVEL, H. W. RINN et H. C. ANDERSON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 83.

(5) T. R. MCGUIRE et M. W. SHÄFER, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 984.

(6) R. L. ZANOWICH et W. E. WALLACE, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 537.

(7) T. R. MCGUIRE, M. W. SHÄFER, R. J. JOENK, M. A. ALPERIN et S. J. PICKART, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 981.

*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur trois polyséléniures de lanthane*. Note (*) de

M[me] **Simone Benazeth**, M. **Daniel Carré**, M[lle] **Micheline Guittard** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Trois types de polyséléniures ont été identifiés et étudiés sur monocristaux. La phase A, de formule $LaSe_2$, est triclinique. La phase C, monoclinique, groupe spatial P $2_1$ ou P $2_1/m$, a la formule probable $LaSe_{1,9}$. La phase B, monoclinique de groupe P $2_1/a$, est nonstoechiométrique, de composition intermédiaire entre les deux précédentes. Toutes trois sont des surstructures du type anti-$Fe_2As$.

De nombreux travaux ont été déjà réalisés sur les polyséléniures des terres rares, et l'accord ne s'est pas encore fait sur un point aussi essentiel que leur maille cristalline (tableau).

Toutes les descriptions sont présentées comme des structures du type anti-$Fe_2As$, excepté les deux mailles proposées par Eliseev (colonnes 1 et 2) qui possèdent exactement ce type structural. Précisons dès maintenant que nous n'avons pas retrouvé au cours de notre étude, des cristaux présentant le type anti-$Fe_2As$ sans surstructure.

Préparation des cristaux. — Nous avons procédé en deux étapes : tout d'abord préparation des poudres cristallines puis développement des cristaux, dans un bain fondu d'halogénures alcalins, jusqu'à l'obtention d'individus assez gros pour qu'ils puissent être étudiés par la méthode de Weissenberg. La préparation des composés est effectuée à l'état de poudre, soit par union directe des éléments lanthane, sélénium et chauffage jusqu'à 900°C, soit par action du sélénium sur le séléniure normal $La_2Se_3$ à 900°C. Nous sommes arrivés aux mêmes résultats par ces deux voies.

Nous avons préparé les six compositions suivantes : $LaSe_{1,88}$, $LaSe_{1,90}$, $LaSe_{1,92}$, $LaSe_{1,95}$, $LaSe_{1,98}$ et $LaSe_2$.

Nous avons contrôlé ces préparations par des diagrammes de Guinier. Les produits $LaSe_{1,95}$ et $LaSe_{1,98}$ présentent le même diagramme et c'est le plus simple. Les autres diagrammes sont beaucoup plus complexes. Ils sont sensiblement identiques quant aux raies fortes et diffèrent quant à la position et à l'intensité de quelques raies faibles.

Nous avons aussi vérifié que les diagrammes de rayons X de chaque préparation sont identiques avant et après la cristallisation dans les halogénures alcalins. Ceci semble indiquer que ni l'halogène ni l'élément alcalin ne restent combinés au produit, et nous admettons que les cristaux conservent la composition initiale. De plus, une préparation effectuée en présence d'un excès d'oxygène présente un diagramme de Debye-Sherrer identique à celui des oxypolyséléniures décrits par Dugué et coll. ([8]).

Description des trois phases A, B et C. — Ces trois phases présentent des mailles cristallines dérivant toutes d'une maille de base de type anti-$Fe_2As$. La maille quadratique de ce dernier composé a pour groupe P $4/n\,m\,m$, pour paramètres $a = 3{,}63$ Å, $c = 5{,}98$ Å et contient deux masses formulaires ([7]).

Mais dans nos composés, des réflexions de surstructure plus ou moins intenses obligent à considérer les mailles réelles comme des mailles multiples de celle de type anti-$Fe_2As$ et de symétrie différente.

TABLEAU

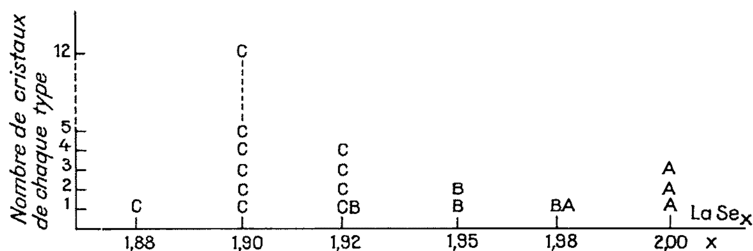
| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Formules | $LSe_{2-x}$ $0 < x < 0,2$ | $NdSe_{1,9}$ avant pression | $CeSe_2$ | $L_2Se_4$ $\rightarrow L_2Se_{3,6}$ | $L_4Se_7$ | $PuSe_2$ | $PuSe_{2-x}$ | $NdSe_{1,9}$ après pression | $Nd_4Se_7$ |
| Références et années | Eliseev [1] 1966 | Eliseev [2] 1970 | Marcon [3] 1968 | Benacerraf [4] 1959 | Eliseev [5] 1967 | Marcon [6] 1966 | Marcon [6] 1966 | Eliseev [2] 1970 | Eliseev [2] 1970 |
| Méthodes d'étude | Monocristal | Poudre | Monocristal | Poudre | Monocristal | Monocristal | Monocristal | Poudre | Poudre |
| $a$ (Å) | 4,27 (La) → 4,10 (Sm) | 4,133 | 8,420 | 8,47 | 8,456 (La) → 8,200 (Sm) | 8,33 | 8,198 | 8,007 | 8,426 |
| $b$ (Å) | – | – | 4,210 | – | 8,456 (La) → 8,200 (Sm) | – | – | – | 8,426 |
| $c$ (Å) | 8,58 (La) → 8,39 (Sm) | 8,407 | 8,482 | 8,54 | 8,517 (La) → 8,400 (Sm) | 8,41 | 8,364 | – | 8,407 |
| Système cristallin | Quadratique | Quadratique | mono-clinique $\beta = 90°$ | Quadratique | Mono-clinique $\beta = 90°$ | Quadratique | Quadratique | Cubique centré | Mono-clinique pseudo quadratique |
| Éventuellement groupe de symétrie | $P\,4/n\,m\,m$ | $P\,4/n\,m\,m$ | $P\,2_1/a$ | – | $P\,2_1/a$ | – | – | – | – |
| Type de volume | V | V | 2 V | 4 V | 4 V | 4 V | 4 V | 4 V | 4 V |

L = La, Ce, Pr, Nd, Sm.

Le volume V est celui de la maille de sous-structure type anti-$Fe_2As$.

*Phase A.* — La maille de sous-structure de type anti-$Fe_2As$ est $a' = a/2 = 4{,}30$ Å, $b' = b/2 = 4{,}28$ Å $= a'$, $c' = c = 8{,}54$ Å. Des réflexions faibles de surstructure obligent à doubler les paramètres $a'$ et $b'$. La maille réelle du composé A a donc pour paramètres $a = 8{,}60$ Å, $b = 8{,}55$ Å, $c = 8{,}54$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Elle a un volume quatre fois plus grand que la maille de base. Malgré la valeur très particulière des angles $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, l'absence totale de symétrie sur les clichés obtenus par la méthode de Weissenberg confirme la symétrie triclinique.

Plusieurs auteurs (tableau) avaient trouvé pour les polyséléniures une maille de dimensions analogues à celle-ci. Eliseev et coll. [(2), (5)], proposent des systèmes qui nous paraissent peu vraisemblables. Benacerraf (4) qui a travaillé sur clichés de poudre n'a sûrement pas pu voir par cette méthode les différences d'intensité entre les raies d'indices par exemple $h\,k\,l$, $\bar{h}\,k\,l$, qui obligent à considérer la maille comme étant de symétrie triclinique. Mais il n'en est pas de même pour Marcon (6) qui a travaillé sur des monocristaux de polyséléniures de plutonium. Cet auteur observe des axes $A_4$ et $A_2$ que nous ne trouvons pas dans le réseau d'après nos clichés de Weissenberg. Il faut dire que l'écart à la symétrie quadratique ne se voit que pour quelques réflexions de surstructure.




*Phase B.* — La maille de sous-structure de type anti-$Fe_2As$ est $a' = a/2 = 4{,}26$ Å; $b' = b = 4{,}26$ Å; $c' = c = 8{,}58$ Å. Compte tenu des faibles réflexions de surstructure qui obligent à doubler le paramètre $a$, la maille réelle du cristal est $a = 8{,}51$ Å; $b = 4{,}26$ Å; $c = 8{,}58$ Å; $\gamma = 90°$. Le système est monoclinique, le groupe de symétrie est P $1\,2_1/a\,1$ ($h\,0\,l$, $h = 2\,n$; $0\,k\,0$, $k = 2\,n$). Bien que l'angle $\gamma$ vaille 90° les seules réflexions d'intensités égales sont celles d'indice $h\,k\,l$ et $\bar{h}\,k\,l$. L'axe $A_2$ est l'axe $b$. Nous prenons cette description à la place de la description des *Tables internationales de Cristallographie* P $2_1/b$ ($a = 8{,}58$ Å; $b = 8{,}51$ Å; $c = 4{,}26$ Å; $\gamma = 90°$) pour conserver des relations simples entre la maille de sous-structure et celle de surstructure.

Marcon et Pascard (3) avaient déjà décrit une maille de ce type au cours d'une étude sur $CeSe_2$ (tableau). Ils avaient alors tenté la détermination de la structure sans pouvoir atteindre un facteur de confiance R inférieur à 0,14.

*Phase C.* — Le cristal appartient au système monoclinique. La maille a pour paramètres $a = 9{,}43$ Å; $b = 9{,}43$ Å; $c = 17{,}12$ Å; $\gamma = 90°$ et pour groupe d'espace P $2_1$ ou P $2_1/m$ ($0\,0\,l$, $l = 2\,n$).

Si l'on appelle $h'\,k'\,l'$ les indices des réflexions rapportées à la maille de sous-structure de type $Fe_2As$ et $h\,k\,l$ les indices rapportés à la maille de surstructure, il existe entre ces indices les relations suivantes :

$$h = 2\,h' + k', \qquad k = -h' + 2\,k', \qquad l = 2\,l'.$$

On peut exprimer ces relations dans le réseau direct : $a'$, $b'$, $c'$ étant les paramètres de la maille de sous-structure et $a$, $b$, $c$, ceux de la maille de surstructure :

$$a' = \frac{a}{\sqrt{5}} = 4{,}22\,\text{Å}; \qquad b' = \frac{b}{\sqrt{5}} = 4{,}22\,\text{Å}; \qquad c' = \frac{c}{2} = 8{,}56\,\text{Å}.$$

COMPOSITIONS PROPOSÉES POUR CES TROIS PHASES. — Au sein de chacune de nos préparations, nous avons étudié un certain nombre de cristaux. Le graphe précédent présente les résultats obtenus.

Nous avons étudié beaucoup plus de cristaux au sein de la composition $LaSe_{1,9}$ qu'au sein des autres préparations car nous avons eu beaucoup de difficultés à trouver un cristal présentant une absorption négligeable. D'après l'allure de ce graphe, nous voyons qu'il semble exister une corrélation entre le type cristallin observé (A, B ou C) et la composition du mélange qui a été amené à la cristallisation.

Pour ce qui est de la phase A, elle doit correspondre au composé stœchiométrique. Les cristaux de la phase C présentent une maille contenant dix fois le volume de base de la maille de type anti-$Fe_2As$, c'est-à-dire, si tous les sites étaient occupés, vingt fois le volume moléculaire $LaSe_2$. Si l'on admet que l'un des sites des atomes de sélénium est vacant dans le groupe spatial $P\,2_1/m$, le contenu de la maille sera $La_{20}Se_{40-2}$, et correspond à la composition $LaSe_{1,9}$. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux (*graphe*).

Nous ne pouvons pas raisonner de façon analogue pour la phase B car la maille est nettement plus petite. Il est nécessaire d'admettre dans ce cas qu'un ou plusieurs sites de sélénium sont partiellement occupés. Il faut attendre la résolution de la structure pour connaître les facteurs d'occupation des sites du sélénium, et la formule correspondante.

Nous menons actuellement de front l'étude des structures de ces trois phases.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) A. A. ELISEEV et E. I. YAREMBASH, *Neorg. Mat.*, 2, 1966, p. 1367.
(2) L. M. TIKHOMIROVA, A. A. ELISEEV et E. I. YAREMBASH, *Neorg. Mat.*, 6, 1970, p. 994.
(3) J. P. MARCON et R. PASCARD, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 270.
(4) A. BENACERRAF, L. DOMANGE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1672.
(5) A. A. ELISEEV et E. I. YAREMBASH, *Neorg. Mat.*, 3, 1967, p. 1487.
(6) J. P. MARCON et R. PASCARD, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1679.
(7) R. D. HEYDING et L. D. CALVERT, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 449.
(8) J. DUGUÉ, C. ADOLPHE et P. KHODADAD, *Act. Cryst.*, B 26, 1970, p. 1627.

*Laboratoire de Chimie minérale structurale,*
*associé au C. N. R. S.,*
*Faculté des Sciences pharmaceutiques*
*et biologiques,*
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude RMN des phases* $Li_xTiS_2$ *et* $Na_xTiS_2$. *Relation entre ionicité de la liaison et structure dans les intercalaires* $A_xMS_2$. Note (*) de MM. **Luc Trichet**, **Denis Jérome** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude RMN réalisée à l'aide d'un spectromètre à bobines croisées sur les intercalaires $Li_xTiS_2$ et $Na_xTiS_2$ met en relief la mobilité de l'alcalin au sein de la lacune de van der Waals du réseau d'accueil. Elle confirme par ailleurs l'ionisation totale de l'alcalin selon le modèle $x\,A^+-TiS_2^{x-}$. Il est possible de relier le type structural des intercalaires $A_xMS_2$ à l'ionicité des liaisons A—S et M—S. Un diagramme général utilisable à la prévision des types structuraux est donné.

La préparation, l'étude structurale de différentes séries de composés intercalaires $A_xMS_2$ (A = Li, Na, K, Rb, Cs et M = Ti, Zr, Sn), ont fait de notre part l'objet de publications antérieures [(1) à (4)]. Dans la structure $CdI_2$ du chalcogénure d'accueil,

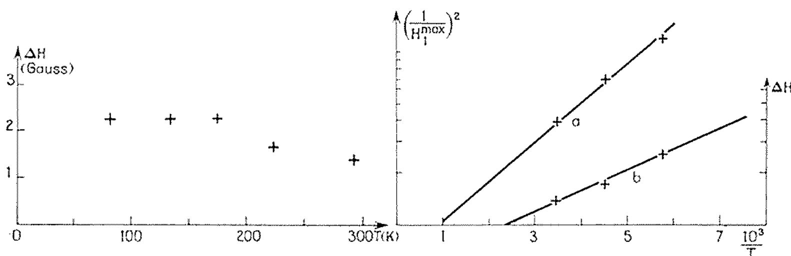



Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Largeur pic à pic de la dérivée de la courbe d'absorption de $Li_{0,6}TiS_2$.

Fig. 2. — Détermination de l'énergie d'activation de saut $E_a = 0{,}03 \pm 0{,}002$ eV à l'aide de $(1/H_1^{max})^2$, (*a*) et de ΔH, (*b*) pour $Li_{0,6}TiS_2$ (unités arbitraires).

l'alcalin occupe les couches vides entre feuillets $[MS_2]$ successifs, sa coordinence vis-à-vis du soufre pouvant être octaédrique (modèle I *a*) ou trigonale prismatique (modèle I *b*).

Les propriétés physiques de ces phases suggèrent une délocalisation de l'électron de l'alcalin inséré selon le modèle limite $x\,A^+-TiS_2^{x-}$. Une autre hypothèse a été envisagée (5) : l'électron serait délocalisé au niveau de la couche insérée elle-même menant à un état métallique bidimensionnel.

L'étude de RMN est susceptible d'apporter une réponse définitive à cette question et de fournir d'autres renseignements d'ordre physique ou structural, dans ce but les échantillons $Li_{0,60}TiS_2$ et $NaTiS_2$ ont été étudiés à l'aide d'un spectromètre de type « bobines croisées » fonctionnant à la fréquence de 40 MHz.

Dans le cas de $Li_{0,6}TiS_2$ nous avons observé la forme de raie du spectre de poudre de la transition $(1/2, -1/2)$ de $Li^7$. A température de 300 K la raie est lorentzienne. La largeur pic à pic de la dérivée d'absorption augmente de 1,4 G à 300 K jusqu'à 2,5 G à 170 K. Elle demeure constante à plus basse température jusqu'à 80 K. Les études de la saturation de la raie d'absorption nous ont permis de déterminer la valeur $H_1^{max}$ du

champ de radiofréquence correspondant au maximum du signal d'absorption. Les résultats présentés sur la figure 1 indiquent que les deux temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ dépendent de la température entre 170 et 300 K. A des températures inférieures à 170 K la largeur dipolaire de réseau rigide est atteinte pour le lithium. Dans le cas de $Li^7$ les effets quadrupolaires du second ordre sont négligeables par rapport aux interactions dipolaires. En faisant l'hypothèse de validité de la théorie BPP pour décrire l'effet du mouvement des atomes alcalins sur les propriétés de RMN ([11]), nous trouvons que la fréquence de saut $\nu_c$ varie comme $\nu_c = \nu_0 \exp-(E_a/KT)$ où $E_a$ est l'énergie d'activation du mou-

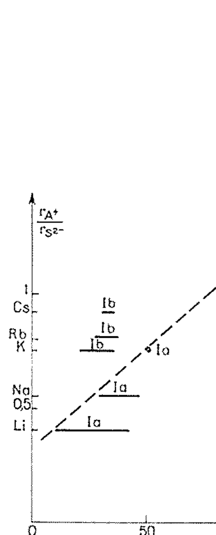



Fig. 3

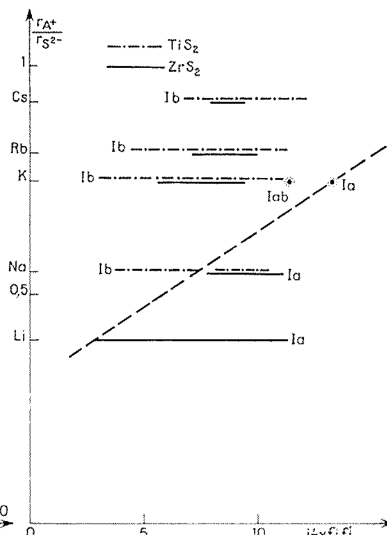



Fig. 4

Fig. 3. — Domaine d'existence des phases $A_xZrS_2$ dans le diagramme $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de $i = xf_i$.

Fig. 4. — Domaine d'existence des phases $A_xMS_2$ dans le diagramme $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de $i' = xf_i f'_i$.

vement, $E_a \sim 0{,}030 \pm 0{,}002$ eV. Ce résultat est obtenu, soit en portant, en coordonnées semi-logarithmiques $\Delta$ H en fonction de 1/T, soit $(1/H_1^{max})^2$ en fonction de 1/T. Dans le dernier cas c'est la valeur 2 $E_a$ qui est obtenue d'après la figure 2.

Dans le cas de $NaTiS_2$ le spectre de poudre de la transition $(1/2, -1/2)$ de $Na^{23}$ est différent de celui observé pour $Li^7$. A température ambiante la forme de raie obtenue est typique d'une raie présentant un élargissement quadrupolaire du second ordre. La distance entre les deux zéros de la courbe dérivée d'absorption vaut 6 G à 80 K. Le couplage quadrupolaire est $2\nu_Q = e^2 q Q/h = 1{,}46$ MHz à 300 K.

La modulation du couplage quadrupolaire par le saut des atomes de sodium est source de relaxation spin-réseau. L'étude de saturation qui a été effectuée conduit à une énergie d'activation du mouvement de 0,18 eV environ.

Le sodium dans la structure $TiS_2$ a un comportement très analogue à celui qui est observé dans l'alumine-$\beta$ [([6]), ([7])]. Les résultats précédents montrent d'une part que le lithium est particulièrement mobile dans la structure $TiS_2$ et d'autre part que l'atome alcalin est totalement ionisé. Si l'électron de l'alcalin était délocalisé au niveau de la couche

insérée et conduisait à un état métallique, une relaxation nucléaire de type Korringa aurait été observée ($1/T_1 \propto T$) ce qui n'est manifestement pas le cas.

Trois facteurs dont nous avons discuté les rôles ([4]) interviennent pour fixer la coordinence de l'alcalin entre feuillets $MS_2$ : sa taille, le taux d'insertion $x$, la nature de la liaison MS (M = Ti, V, Cr, ...). F. Gamble ([8]) a proposé récemment de rendre compte des stabilités relatives des environnements octaédrique ou trigonal prismatique, pour le métal M, dans les chalcogénures $MS_2$ eux-mêmes, en exprimant le rapport rayon du cation/rayon de l'anion, en fonction de l'ionicité de la liaison M–S. Si nous considérons une série d'intercalaires correspondant à la même structure d'accueil le modèle est applicable à l'environnement de l'alcalin : nous considérons le rapport $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de l'ionicité de la liaison A–S étant admis que le feuillet $|MS_2|$ étant le même, son effet est constant tout au long de la série. L'ionicité de la liaison est la grandeur définie par Pauling ([9]) : pour une liaison A–B elle est donnée par

$$f_i(A-B) = 1 - \exp\left| -\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2 \right|,$$

expression dans laquelle $\chi_A$ et $\chi_B$ sont les électronégativités de A et de B.

En faisant intervenir le domaine d'existence $x$ de chaque phase et en portant $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de la quantité $i = x f_i$ (A–S), on obtient une horizontale pour chaque phase $A_xMS_2$. Le tableau I et la figure 3 illustrent les résultats concernant les phases $A_xZrS_2$. La séparation entre « domaines » octaédrique et prismatique est manifeste.

TABLEAU I

| A | $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ | $\Delta\chi$ | $f_i$ (A–S) | $x$ | $i = xf_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Li............ | 0,40 | 1,5 | 0,43 | I $a$ $0,25 < x \leq 1$ | $0,107 < i \leq 0,43$ |
| Na............ | 0,55 | 1,6 | 0,47 | I $a$ $0,64 < x \leq 1$ | $0,30 < i \leq 0,47$ |
| K............ | 0,75 | 1,7 | 0,51 | I $a$ $x = 1$<br>I $b$ $0,42 < x < 0,71$ | $i = 0,51$<br>$0,21 < i < 0,36$ |
| Rb............ | 0,81 | 1,7 | 0,51 | I $b$ $0,54 < x < 0,75$ | $0,28 < i < 0,38$ |
| Cs............ | 0,92 | 1,8 | 0,55 | I $b$ $0,56 < x < 0,66$ | $0,31 < i < 0,36$ |

$r_{A^+}$ et $r_{S^{2-}}$ : rayons de Shannon et Prewitt ([10]).

L'intérêt de tels diagrammes serait d'y regrouper toutes les séries d'intercalaires. Ceci est possible en faisant intervenir un facteur supplémentaire qui est l'ionicité $f'_i$ de la liaison M–S dans les feuillets $MS_2$, ionicité qui agit sur la charge effective de l'anion S

TABLEAU II

| | $TiS_2$ $f'_{i(Ti-S)} = 0,22$ | | | $ZrS_2$ $f'_{i(Zr-S)} = 0,26$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A.. | $f_i f'_i$ | $x$ | $i' = xf_i f'_i$ | $f_i f'_i$ | $x$ | $i' = xf_i f'_i$ |
| Li.. | 0,095 | – | – | 0,111 | I $a$ $0,25 < x \leq 1$ | $0,028 < i' < 0,111$ |
| Na.. | 0,103 | I $a$ $0,79 < x \leq 1$<br>I $b$ $0,38 < x < 0,72$ | $0,0812 < i' \leq 0,103$<br>$0,039 < i' < 0,074$ | 0,122 | I $a$ $0,64 < x \leq 1$ | $0,078 < i' \leq 0,122$ |
| K.. | 0,112 | I $b$ $0,28 < x \leq 1$ | $0,031 < i' < 0,112$ | 0,133 | I $a$ $x = 1$<br>I $ab$ $x = 0,86$<br>I $b$ $0,42 < x < 0,71$ | 0,133<br>0,114<br>$0,056 < i' < 0,094$ |
| Rb.. | 0,112 | I $b$ $0,42 < x \leq 1$ | $0,047 < i' < 0,112$ | 0,133 | I $b$ $0,54 < x < 0,75$ | $0,072 < i' < 0,1$ |
| Cs.. | 0,121 | I $b$ $0,56 < x \leq 1$ | $0,068 < i' < 0,121$ | 0,143 | I $b$ $0,56 < x < 0,66$ | $0,080 < i' < 0,094$ |

aussi bien que la liaison A—S. Pour un même type de structure d'accueil, le type $CdI_2$, représenté par $TiS_2$, $ZrS_2$, nous avons considéré le rapport $r_{A^+}/r_{S^{2-}}$ en fonction de l'expression $i' = x.f'_i.fi$ (tableau II et *fig.* 4). Il est encore possible de tracer une limite nette entre domaine octaédrique et domaine prismatique. Ce diagramme peut être utilisé à la prévision des types structuraux des intercalaires susceptibles d'être obtenus avec les chalcogénures $MS_2$ de type $CdI_2$.

(*) Séance du 10 mars 1975.


(1) L. Trichet, J. Cousseau et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 243.
(2) M. Danot, J. Bichon et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1283.
(3) L. Trichet, J. Cousseau et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 872.
(4) A. Le Blanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet et J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 191.
(5) J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, 28, 1972, p. 1196.
(6) D. Kline, H. S. Story et W. L. Roth, *J. Chem. Phys.*, 57, 1972, p. 5180.
(7) J. P. Boilot et D. Jerome (à paraître en 1975).
(8) F. R. Gamble, *J. Sol. State Chem.*, 9, 1974, p. 358.
(9) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1960.
(10) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
(11) A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Press, chap. VIII.

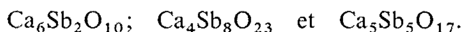


L. T. et J. R. :
*Laboratoire de Chimie minérale A,*
*E. R. A.* 472,
*U. E. R. de Chimie,*
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes Cedex*;

D. J. :
*Laboratoire de Physique des Solides,*
*associé au C. N. R. S.,*
*Université de Paris Sud,*
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de trois antimonio* (III)-*antimoniates de calcium*. Note (*) de MM. **Nézih Zenaïdi**, **Robert Renaud** et **Francois-André Josien**, présentée par M. Gaston Charlot.

Ce travail est consacré à l'identification et à l'étude de composés mixtes comportant les deux valences III et V de l'antimoine. Trois composés nouveaux de ce type ont pu être isolés :

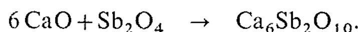


$$Ca_6Sb_2O_{10}; \quad Ca_4Sb_8O_{23} \quad \text{et} \quad Ca_5Sb_5O_{17}.$$

Les antimonites et les antimoniates de calcium ont été isolés et étudiés depuis de nombreuses années [(1) à (4)]. Par contre, aucun composé mixte du type antimonio (III)-antimoniate (V) de calcium n'avait encore été mis en évidence.

Dans le cadre de nos recherches sur les oxydes d'antimoine [(5), (6)], nous avons préparé trois composés nouveaux, soit par réaction directe entre CaO et l'oxyde d'antimoine $Sb_2O_4$ (qui est un composé mixte $Sb^{III}Sb^{V}O_4$), soit par oxydation ménagée des antimonites de calcium $Ca_2Sb_2O_5$ et $CaSb_2O_4$.

1. Préparation de $Ca_6Sb_2O_{10}$. — Ce composé est préparé à l'état solide par réaction directe entre l'oxyde de calcium CaO et l'oxyde d'antimoine $Sb_2O_4$. La réaction n'est complète qu'après un mois de traitement thermique à 850°C :



$$6\,CaO + Sb_2O_4 \;\rightarrow\; Ca_6Sb_2O_{10}.$$

Le composé obtenu peut s'écrire, après analyse, sous la forme :



$$Ca_6Sb^{III}Sb^{V}O_{10}.$$

Il est stable jusqu'à 1 100°.

| *d* (Å) | Int. (%) | *d* (Å) | Int. (%) |
|---|---|---|---|
| 7,80 | 12 | 2,31 | 8 |
| 4,86 | 80 | 2,27 | 7 |
| 4,57 | 34 | 2,18 | 4 |
| 3,99 | 6 | 2,12 | 6 |
| 3,90 | 11 | 2,04 | 6 |
| 3,76 | 6 | 1,99 | 25 |
| 3,70 | 5 | 1,98 | 26 |
| 3,40 | 9 | 1,92 | 12 |
| 3,11 | 5 | 1,89 | 8 |
| 3,00 | 4 | 1,87 | 7 |
| 2,91 | 9 | 1,85 | 6 |
| 2,86 | 100 | 1,78 | 7 |
| 2,82 | 22 | 1,73 | 5 |
| 2,77 | 45 | 1,65 | 13 |
| 2,69 | 8 | 1,63 | 14 |
| 2,62 | 8 | 1,58 | 9 |
| 2,51 | 20 | 1,56 | 5 |
| 2,46 | 11 | | |

Fig. 1

Son spectre de rayons X a été déterminé (*fig.* 1). Le spectre infrarouge révèle la présence simultanée des bandes caractéristiques des antimonites et des antimoniates. Ces bandes présentent toutefois un léger déplacement.

2. PRÉPARATION DE $Ca_4Sb_8O_{23}$. — Par traitement thermique de l'antimonite de calcium $CaSb_2O_4$ sous courant d'oxygène, il est possible de préparer l'antimoniate $CaSb_2O_6$; la réaction commence à 560° pour être complète à 750°. Mais, si la température est maintenue à 550° pendant 24 h — toujours sous courant d'oxygène — $CaSb_2O_4$ s'oxyde cette fois en un composé nouveau de couleur jaune. Son diagramme de rayons X a été déterminé (*fig.* 2) et son spectre infrarouge est caractéristique des composés à valences mixtes du type $Sb_6O_{13}$ (7) avec deux bandes très larges dont les maximums d'absorption se situent à 720 et 460 $cm^{-1}$.

| *d* (Å) | Int. (%) | *d* (Å) | Int. (%) |
|---|---|---|---|
| 9,60 | 20 | 2,55 | 25 |
| 4,78 | 55 | 1,90 | 6 |
| 3,67 | 5 | 1,84 | 27 |
| 3,18 | 100 | 1,76 | 6 |
| 3,11 | 58 | 1,71 | 6 |
| 2,86 | 9 | 1,59 | 18 |
| 2,76 | 7 | 1,57 | 13 |

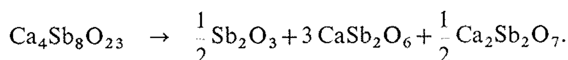
Fig. 2

L'analyse de ce composé montre que sa formule doit s'écrire sous la forme :



$$Ca_4Sb^{III}Sb_7^{V}O_{23}.$$

Il est facilement oxydable à partir de 560°; mais, sous courant d'argon, il ne se décompose qu'à partir de 900° pour donner l'antimoniate et le diantimoniate de calcium, selon la réaction



$$Ca_4Sb_8O_{23} \rightarrow \frac{1}{2}Sb_2O_3+3\,CaSb_2O_6+\frac{1}{2}Ca_2Sb_2O_7.$$

3. PRÉPARATION DE $Ca_5Sb_5O_{17}$. — Par traitement thermique sous courant d'oxygène du diantimonite de calcium $Ca_2Sb_2O_5$, il est possible de préparer à partir de 600°, le diantimoniate $Ca_2Sb_2O_7$. Mais, en maintenant le diantimonite pendant 48 heures à 500°, sous oxygène, on peut obtenir un composé nouveau de couleur orangée. Ce dernier s'oxyde en $Ca_2Sb_2O_7$ à partir de 700°, sous oxygène; par contre, sous argon, il reste stable jusqu'à 900°.

L'analyse révèle sa composition mixte, ce qui permet de l'écrire :



$$Ca_{10}Sb^{III}Sb_9^{V}O_{34}.$$

De même que pour le précédent composé, le spectre d'absorption infrarouge est constitué par deux bandes très larges, situées à 695 et 440 $cm^{-1}$. L'analyse radiocristallographique révèle une maille cubique dont le paramètre $a$ = 10,37 Å.

| *h k l* | *d* (Å) | Int. (%) | *h k l* | *d* (Å) | Int. (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 1 1...... | 6,02 | 7 | 4 0 0...... | 2,59 | 27 |
| 2 0 0...... | 5,20 | 5 | 4 4 0...... | 1,83 | 33 |
| 2 2 0...... | 3,65 | 4 | 6 2 2...... | 1,56 | 23 |
| 2 2 2...... | 2,99 | 100 | 4 4 4...... | 1,49 | 6 |

Fig. 3

Cette étude a donc mis en évidence l'existence de trois antimonio (III)-antimoniates de calcium. Des composés similaires n'ont pas pu être obtenus avec le magnésium. Néanmoins, ce travail est poursuivi dans divers voies afin de rechercher leur existence éventuelle dans le cas du strontium et du baryum.

(*) Séance du 10 mars 1975.

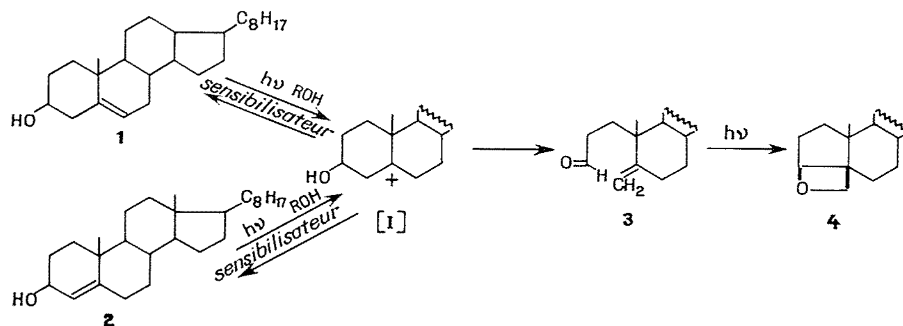
(1) W. L. Wanmaker, A. H. Hoekstra et J. G. Verriet, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86, 1967, p. 537.
(2) A. Byström, *Arkyv. Kemi. Min. Geol.*, 18 A, 1944, p. 21.
(3) A. Magneli, *Arkyv. Kemi. Min. Geol.*, 15 B, 1941, p. 3.
(4) G. Natta et M. Baccaredda, *Rend. accad. Lincei*, 19, 1932, p. 271.
(5) N. Zenaïdi, R. Renaud et F. A. Josien, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 795.
(6) N. Zenaïdi, R. Renaud et F. A. Josien, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1297.
(7) J. M. Colin, *Thèse*, Paris, 1971, CEA R. 4214.

*Laboratoire de Chimie minérale,*
*Université de Paris VI*, U. E. R. 57,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rôle du phénol dans les réactions photochimiques de type ionique subies par les alcools allyliques et homoallyliques en série stéroïde.* Note (*) de MM. **Daniel Guénard** et **René Beugelmans**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Cette Note rapporte l'emploi du phénol comme photo-sensibilisateur pour les réactions ioniques subies par les alcools allyliques et homoallyliques. Le phénol pourrait être associé au substrat; il agit comme photo-sensibilisateur et source de proton. De plus, φ O⁻ agit comme base dans la réaction de photo-fragmentation.

Les réactions photochimiques subies par les alcools allyliques et homoallyliques irradiés en présence d'un photo-sensibilisateur aromatique et d'une source de protons [(1), (2)] sont résumées ci-dessous.




Le tableau I montre que les meilleures conditions de photosensibilisation sont celles qui font appel à l'éther et au phénol dont l'emploi comme photosensibilisateur est très peu répandu. Cette Note rapporte des résultats concernant le rôle possible de l'acidité du phénol, de son association avec le substrat, et son rôle particulier dans la réaction photochimique de fragmentation.

TABLEAU I

| Sensibilisateur | $E_T$ | % Transformation (*) = $\tau_T$ (a) | | Isomérisation | | Fragmentation | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | éther | *t*-butanol | éther | *t*-butanol | éther | *t*-butanol |
| Benzène | 85 | 30 | 45 | 27 | 39 | 3 | 6 |
| Xylène | 85 | 30 | 45 | 27 | 38 | 3 | 7 |
| Phénol (φ OH) | 82 | 63 | 65 | 50 | 55 | 13 | 10 |
| O.crésol | – | 48 | – | 43 | – | 5 | – |
| 2-4diMe φOH | – | 49 | – | 46 | – | 3 | – |
| *p*.crésol | – | 60 | – | 48 | – | 12 | – |
| Anisol (φ $OCH_3$) | 79 | 25 | – | 20 | – | 5 | – |
| Aniline | 77 | 8 | – | 8 | – | 0 | – |
| Indanone (b) | 77 | – | 5 | – | 5 | – | 0 |
| Benzophénone (b) | 69 | 0 | – | 0 | – | 0 | – |
| 2-naphtol (b) | 65 | 0 | – | 0 | – | 0 | – |

(*) Les dosages sont effectués par CPV (colonne silicone SE 30 5 %).

(a) La durée d'irradiation est de 8 h. Environ 50 % du produit de départ sont transformés.

(b) Irradiation dans le verre « pyrex » car ces trois sensibilisateurs ont une bande d'absorption au-delà de 300 nm.

ACIDITÉ. — Les expériences rapportées dans le tableau II écartent l'hypothèse simple selon laquelle le rôle privilégié du phénol serait dû au fait qu'il est plus acide dans l'état excité ($pK_a$ = 10,0) que dans l'état fondamental ($pK_a$ = 4,0) ([3]). On sait en effet que certaines additions photochimiques de type ionique sur des oléfines sont rendues possibles ou sont considérablement accélérées grâce à la présence d'acides minéraux ([4]).

Or les expériences (*d*) et (*e*) ne conduisent ni aux mêmes produits que (*b*) (phénol), ni même que (*c*) (photosensibilisation par le benzène). Enfin, l'expérience (*f*) (milieu alcalin) mène aux mêmes résultats que (*b*), mais avec une vitesse inférieure.

ASSOCIATION PHÉNOL-SUBSTRAT. — L'examen en RMN des solutions utilisées pour l'irradiation montre un important déblindage des protons hydroxyliques de **1**, qui dénote l'existence d'une association phénol-substrat dans l'état fondamental. Ces deux molécules

TABLEAU II

| | Conditions | | Transformation en 15 h | Fragmentation |
|---|---|---|---|---|
| (*a*) | *t*-BuOH (*) | | faible | trace |
| (*b*) | » | + φ OH | + + + + | + + + |
| (*c*) | » | + φ H | + + + | + |
| (*d*) | » | + $H^+$ (**) | + + (***) | 0 |
| (*e*) | » | + φ + $H^+$ (**) | + + (***) | 0 |
| (*f*) | » | + φ OH + $OH^-$ | + + | + |

(*) Le terbutanol assure une concentration constante en protons.
(**) $H_2SO_4$, HCl, $CH_3COOH$ utilisés dans les mêmes concentrations que le phénol.
(***) Seul l'hydroxyle se protone, ce qui mène au produit d'élimination.

sont donc à une distance de 10 à 20 Å et le transfert d'énergie ayant lieu par collision, on peut admettre qu'il soit favorisé si le donneur (phénol) et le substrat sont déjà en contact étroit.

L'étude des variations des vitesses de réaction en fonction du solvant, rapportée dans le tableau III confirme l'existence de cette association.

TABLEAU III

| | Solvant | ε | μ | η | Cholestérol **1** isoméris. (%) → **2** | Cholestérol **1** fragm. (%) — | Alcool allylique **2** isoméris. (%) → **1** | Alcool allylique **2** fragm. (%) — |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cyclohexane | 2 | 0 | 9 | 24 | 1 | 15 | 8 |
| 2 | Acétate d'éthyle | 6 | 1,8 | 4,4 | 40 | 10 | 9 | 31 |
| 3 | Éther | 4,3 | 1,1 | 2,2 | 40 | 30 | 21 | 40 |
| 4 | Terbutanol | 17,7 | 1,64 | 40 | 50 | 20 | 12 | 49 |
| 5 | Dioxanne | 2,2 | 0 | 10,8 | – | – | 13 | 63 |

ε, constante diélectrique; μ, moment dipolaire; η, viscosité ($.10^3$).

Dans l'état fondamental, la solvatation du phénol et du cholestérol est forte pour les solvants polaires 2 à 6. Ces solvants rendent effective la séparation des charges lorsque le phénol est excité et qu'il devient très acide, alors qu'un solvant non polaire comme le

cyclohexane 1 exerce un effet inverse. L'éther, solvant polaire basique solvate mieux les protons, le terbutanol solvate indifféremment les anions et les protons et ces deux solvants conduisent à des réactions très semblables. L'acétate d'éthyle possède un pouvoir solvatant plus faible que celui des deux précédents solvants et la réaction est ralentie, tandis que la réaction effectuée dans le cyclohexane est la plus lente de la série.

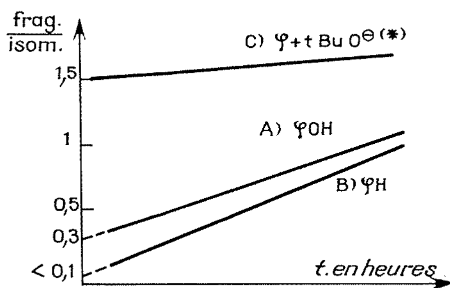
D'autre part 1 et 5 ont des constantes physiques ε, μ et η très voisines mais permettent d'observer une réactivité du phénol très différente. La réactivité du phénol dans le dioxanne est comparable à celle dans l'éther ou dans le terbutanol dont les constantes sont par contre très différentes.

Ces effets de solvant sont en faveur de l'existence d'un complexe par transfert de charge dans l'état excité que nous n'avons pu mettre en évidence dans l'état fondamental par les méthodes usuelles (ultraviolet, infrarouge, dichroïsme circulaire) mais cet échec n'exclut pas le CTC dans l'état excité.

RÔLE PARTICULIER DU PHÉNOL DANS LA FRAGMENTATION. — Le tableau III montre que la photofragmentation est facilitée par les solvants 3, 4, 5 qui possèdent un doublet électronique libre et que l'on peut considérer comme basiques. Une explication satisfaisante de ce phénomène doit faire entrer en compte l'association entre le phénol servant de sensibilisateur, le substrat et la nature du solvant. Nous proposons la suivante :

Après protonation de la double liaison par H—OR (R = φ; *t*-but.) une paire d'ions, constituée du carbocation [I] et de la base conjuguée $RO^-$ est formée, et sa stabilité croît avec la polarité du solvant. La base conjuguée est une base forte (φ $O^-$ — *t*-but $O^-$) qui peut participer à l'arrachement du proton hydroxylique comme elle le fait lors de la solvolyse de tosylate γ hydroxylé ([5]). Cette hypothèse est vérifiée par deux séries de faits :

1° *Comparaison des irradiations dans le dioxanne :*

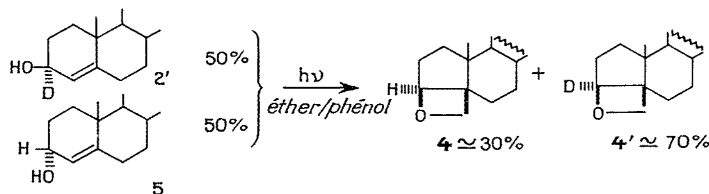



(*a*) phénol; (*b*) benzène; (*c*) benzène + terbutylate de K.

Il apparaît que le remplacement du phénol par le benzène défavorise la fragmentation par rapport à l'isomérisation tandis que la présence d'une base forte change la situation (mais a pour effet de ralentir la réaction).

2° *Comparaison des vitesses de réaction des alcools allyliques diastéréoisomères en* 3. — D'après les résultats obtenus dans notre laboratoire ([2]), la fragmentation menant à **3** (et la formation ultérieure d'oxétanne **4**) peut avoir lieu aussi bien sur **2** que sur son diastéréoisomère **5**. Cependant, si le phénol joue bien un rôle de base vis-à-vis du proton hydroxylique, la vitesse de réaction devrait être fonction de l'encombrement de celui-ci, comme

par exemple lors de l'acétylation ([6]). L'expérience a vérifié ce fait puisque l'irradiation d'un mélange 50/50 de **2'** et **5** livre un mélange de **4** et **4'** dans lequel ce dernier prédomine à raison de 2/3. Ceci montre que **2'** dont l'hydroxyle est équatorial réagit plus vite que **5** dont l'hydroxyle 3 α axial est moins accessible à la base φ O⁻.




Le phénol est donc un bon photosensibilisateur pour les réactions de type ionique subies par les oléfines auxquelles il transfère son énergie lumineuse et vis-à-vis desquelles il sert de source de proton pour mener à l'intermédiaire [I]. Mais en ce qui concerne la réaction de fragmentation subie par [I], le phénol joue un rôle supplémentaire par la basicité de l'ion phénate conjugué. Il réunit donc un ensemble de propriétés qui, si l'éther est utilisé comme solvant, permet d'obtenir, *via* le produit de fragmentation **3**, les oxétannes de type **4** avec des rendements avoisinant 50 % à partir de **1** ou **2**.

(*) Séance du 3 février 1975.

(1) D. Guenard et R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1 705; Y. Kondo, J. A. Waters, B. Witkop, D. Guénard et R. Beugelmans, *Tetrahedron*, 1972, p. 797.

(2) D. Guénard et R. Beugelmans (à paraître).

(3) E. L. Wehry et L. B. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4 234.

(4) J. A. Marshall, *Acc. Chem. Res.*, 2, 1969, p. 33.

(5) R. B. Clayton, H. B. Henbest et M. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1 982.

(6) D. N. Kirk et M. P. Hartshorn, *Steroid Reaction Mechanism*, Elsevier Publishing Company, 1968, p. 101 et suivantes.

*Institut de Chimie*
*des Substances naturelles du C. N. R. S.*,
91190 *Gif-sur-Yvette*.

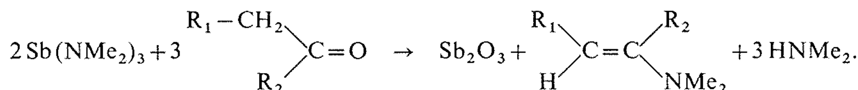
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des trisdialcoylaminostibines. Réactivité avec les aldéhydes et les cétones : cas particulier de l'acétone et de la méthyléthylcétone.* Note (*) de MM. **Alain Kiennemann** et **Roger Kieffer**, présentée par M. Henri Normant.

Contribution à l'étude des trisdialcoylaminostibines : réaction particulière de l'acétone et de la méthyléthylcétone.

Avec l'acétone et la méthyléthylcétone, les auteurs ont observé en plus de la formation classique d'énamine, deux autres types de réactions : crotonisation de la cétone en oxyde de mésityle ou en méthyl-3 heptène-3 one-5 ainsi qu'une réaction secondaire de ces derniers composés avec $Sb(NMe_2)_3$ et formation des aminodiènes correspondants.

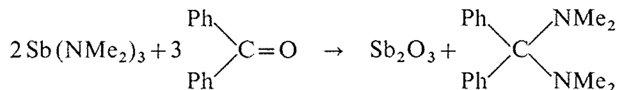
Les réactions des aldéhydes et des cétones sur les trisdiacoylaminostibines conduisent à des α-aminoalcoxystibines qui se décomposent avec formation soit d'une énamine soit d'un aminal et d'oxyde d'antimoine suivant le degré de substitution du carbone en α du carbonyle [1].

(*a*) Les aldéhydes et les cétones ayant un hydrogène sur le carbone en α donnent une énamine :



$$2\,Sb(NMe_2)_3 + 3\,(R_1{-}CH_2)(R_2)C{=}O \rightarrow Sb_2O_3 + (R_1)(H)C{=}C(R_2)(NMe_2) + 3\,HNMe_2.$$

(*b*) Par contre, les aldéhydes et les cétones n'ayant pas d'hydrogène sur le carbone en α conduisent à un aminal :

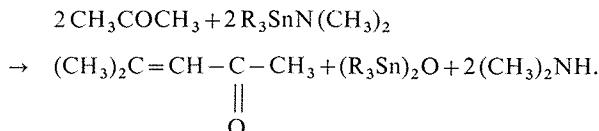


$$2\,Sb(NMe_2)_3 + 3\,Ph_2C{=}O \rightarrow Sb_2O_3 + Ph_2C(NMe_2)_2$$

L'étude du mécanisme de la synthèse des énamines et des aminals à partir des dérivés carbonylés a été décrite par de nombreux auteurs [(1) à (5)].

Il nous a paru que la réaction de l'acétone et de la méthyléthylcétone sur $Sb(NMe_2)_3$ méritait une étude comparative avec les travaux d'autres auteurs sur les stannylamines [(6), (7)] et les aminophosphines [4].

1. Réaction avec l'acétone. — Jones et Lappert [6] ont montré que la condensation de l'acétone sur $Et_3SnN(CH_3)_2$ conduit à la formation de diméthylamine et d'oxyde de mésityle, vraisemblablement par catalyse basique de l'amine stannique.

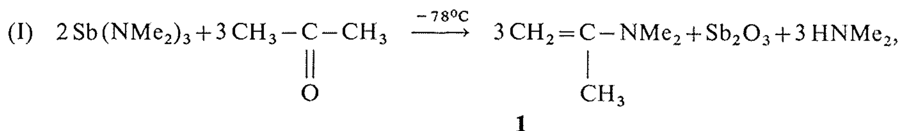


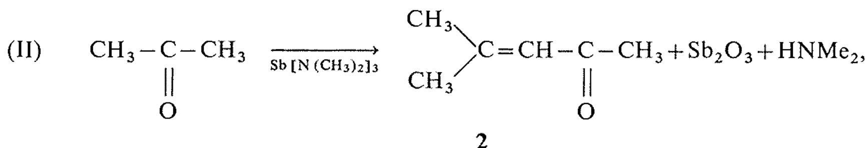
$$2\,CH_3COCH_3 + 2\,R_3SnN(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3 + (R_3Sn)_2O + 2\,(CH_3)_2NH.$$

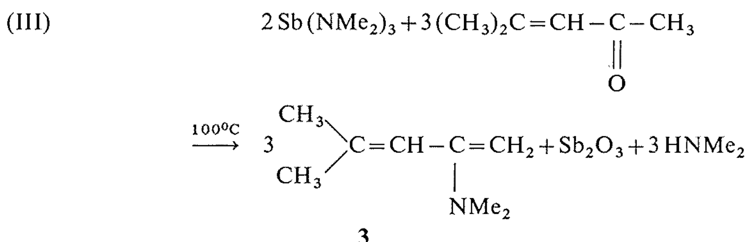
Burgada et Roussel [4] ont noté avec la trisdiméthylaminosphosphine d'une part, la formation d'énamine en opérant à basse température (– 78°C) et dans les proportions stœchiométriques de la réaction, d'autre part, la formation d'oxyde de mésityle en opérant à température plus élevée et avec un large excès d'acétone.

L'oxyde de mésityle serait obtenu par cétolisation suivie d'une réaction de crotonisation ([6]).

L'étude de la réaction de l'acétone avec les trisdialcoylaminostibines que nous avons menée d'une part à basse température (−78°C) et dans les proportions stœchiométriques, d'autre part à température plus élevée, l'acétone étant en large excès et servant de solvant, nous a permis de mettre en évidence les trois réactions suivantes :




L'énamine **1** de la réaction (I) provient, comme c'est le cas pour les cétones et aldéhydes étudiés précédemment, d'une attaque initiale du doublet de l'azote sur le carbone du carbonyle.

L'oxyde de mésityle **2** est obtenu par une réaction de crotonisation de l'acétone catalysée par une base : $SbN[(CH_3)_2]_3$.

Le composé **3**, énamine de l'oxyde de mésityle, est un produit de réaction secondaire de $Sb(NMe_2)_3$ sur l'oxyde de mésityle formé en (II). Il est présent dans le milieu réactionnel en quantité non négligeable (10 % mesuré par intégration des signaux RMN du milieu réactionnel). Cette réaction secondaire n'avait pas été observée par Burgada ([4]) pour les aminosphosphines.

2. Réaction avec la méthyléthylcétone. — La méthyléthylcétone conduit à température élevée à la formation d'un composé de crotonisation. Celui-ci réagit sur $Sb(NMe_2)$ pour donner l'énamine correspondante (10 %).

Dans le cas particulier de la méthyléthylcétone, la réaction de crotonisation peut conduire théoriquement à deux isomères : la diméthyl-3.4 hexène-3 one 5 et la méthyl-3 heptène-3 one-5.

Dans le cas étudié, nous n'avons isolé que la méthyl-3 heptène-3 one-5 dont les deux isomères *cis* et *trans* ($CH_3$ par rapport au C=O) ont été séparés par C. P. G. préparative.

La structure de ces composés a été déterminée par infrarouge et par RMN.

— En infrarouge nous trouvons la fréquence ν >C=O à 1 690 et 1 710 $cm^{-1}$ et ν >C=C< à 1 620 $cm^{-1}$. L'abaissement de fréquence observé correspond bien à une conjugaison entre le carbonyle et la double liaison, résultats qui sont analogues à ceux de Mecke ([8]) sur une méthyl-3 hepténone-3.5 préparée par autocondensation en milieu basique de la méthyléthylcétone. L'autocondensation en milieu acide conduit à la diméthyl-3.4 hexénone-3.5 ([9]).

TABLEAU

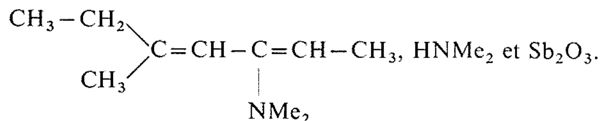
*Identification des produits*

| Composés | $T_{Eb}$ (°C/mm Hg) | $n^{20}$ | Données spectrales | Analyse élémentaire |
|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_2$>C=CH—C(=O)—$CH_3$ <br> (a) (b) (c) | 56/30 | 1,444 0 | infrarouge : <br> >C=O 1 675 $cm^{-1}$ <br> >C=C< 1 610 $cm^{-1}$ <br> RMN : <br> (a) 2,09 (s) <br> (b) 1,89 (s) <br> (c) 6,06 (s) | C H <br> tr. : 73,76 8,92 <br> calc. : 73,42 10,27 |
| (a) $CH_3$, $CH_3CH_2$ (b) (c) >C=C< H (d), C(=O)—$CH_2$—$CH_3$ | 60/16 | 1,449 | infrarouge : <br> >C=O 1 710 $cm^{-1}$ <br> >C=C< 1 620 $cm^{-1}$ <br> RMN : <br> (a) 1,80 (d) <br> (b) 1,05 (t) <br> (c) 2,30 (m) <br> (d) 5,91 (m) <br> (e) 2,30 (m) <br> (f) 1,05 (t) | tr. : 76,03 11,11 <br> calc. : 76,13 11,18 |
| (b′) (c′) $CH_3$—$CH_2$, (a′) $CH_3$ >C=C< H (d′), C(=O) (e′) (f′) $CH_2$—$CH_3$ | | | Infrarouge : <br> >C=O 1 710 $cm^{-1}$ <br> >C=C< 1 620 $cm^{-1}$ <br> RMN : <br> (a′) 2,10 (d) <br> (b′) 1,09 (t) <br> (c′) 2,30 (m) <br> (d′) 5,97 (m) <br> (e′) 2,30 (m) <br> (f′) 1,03 (t) | tr. : 76,48 10,94 <br> calc. : 76,13 11,18 |

L'obtention et l'identification des énamines est donnée dans nos travaux antérieurs [([1]), ([10])],

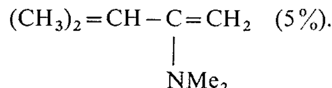
— L'étude RMN montre, par les couplages des protons, que l'isomère de la première fraction chromatographique est celui ayant le méthyle en position *cis* par rapport au groupement carbonyle. La proportion des deux isomères est de 54 % pour le *cis* et 46 % pour le *trans*.

Dans le cas de la méthyl-3 heptène-3 one-5, nous observons également la réaction (III) avec formation de

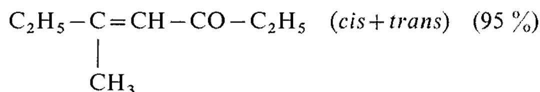



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Toutes les réactions ont été réalisées sous argon.

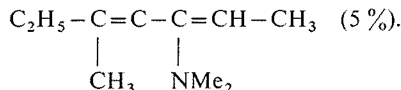
— *Acétone* : 4,8 g (0,018 m) de Sb $(NMe_2)_3$ sont traités sous reflux par 30 $cm^3$ d'acétone pendant 5 h. Rendement 89 %. Produits obtenus : oxyde de mésityle (2,5 g, 95 %) et




— *Méthyl éthylcétone* : 4,7 g (0,018 m) de Sb $(NMe_2)_3$ et 30 $cm^3$ d'éthyl méthylcétone sous reflux pendant 5 h. Rendement 76 %. Produits obtenus :




et




(*) Séance du 10 mars 1975.

(¹) A. KIENNEMANN et R. KIEFFER, *J. Organometall. Chem.*, 60, 1973, p. 255.
(²) H. WEINGARTEN et W. A. WHITE, *J. Organometall.*, 31, 1966, p. 4041.
(³) P. NELSON et A. PELTER, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5172.
(⁴) R. BURGADA et J. ROUSSEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 193.
(⁵) G. MANOUSSAKIS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 3100.
(⁶) K. JONES et M. F. LAPPERT, *J. Organometall. Chem.*, 3, 1965, p. 295.
(⁷) J. POMMIER et A. ROUBINEAU, *J. Organometall. Chem.*, 50, 1973, p. 101.
(⁸) R. MECKE et K. NOAK, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 20.
(⁹) J. COLONGE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 441.
(¹⁰) A. KIENNEMANN et R. KIEFFER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

*Laboratoire de Chimie Organique Appliquée,*
*Laboratoire associé au C. N. R. S.*, n° 81,
1, *rue Blaise Pascal,*
67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche sur les aminoquinoléines : réaction de l'amino-2 quinoléine avec les aldéhydes.* Note (*) de MM. **Jean Renault**, **Jean Berlot** et M^lle **Sylviane Renault**, présentée par M. Henri Normant.

L'amino-2 quinoléine forme des aldimines avec les aldéhydes nucléaires en milieu neutre, en présence de catalyseur acide ou alcalin, ce qui l'oppose à l'amino-4 quinoléine qui ne réagit qu'en présence de pipéridine et à l'amino-3 quinoléine qui engendre des imines en milieu neutre ou avec un catalyseur acide mais pas en présence de pipéridine. On propose une interprétation de ces différences de comportement.

Deux d'entre nous ont étudié les conditions de formation des aldimines dérivées des amino-3, des amino-4 quinoléines et des aldéhydes nucléaires [([1]), ([2])]. La présente Note décrit la réaction de l'amino-2 quinoléine avec les aldéhydes et propose une interprétation de la différence de comportement des trois amines hétérocycliques.

L'amino-2 quinoléine forme avec les aldéhydes nucléaires des aldimines indifféremment en milieu neutre, en présence de pipéridine ou de chlorure d'amino-2 quinoléinium. L'effet de ces deux catalyseurs est net puisqu'en opposant, mole à mole, l'amino-2 quinoléine au pipéronal dans le xylène à l'ébullition de façon à entraîner par azéotropie l'eau formée qui est dosée par la méthode de Fischer ([3]), le temps de demi-réaction est de l'ordre de 13 h en abscence de catalyseur, de 160 mn avec la pipéridine et de 130 mn avec le catalyseur acide. On note aussi l'influence de la température à laquelle s'effectue la réaction : avec le dernier catalyseur, lorsqu'on opère à l'ébullition, le temps de demi-réaction est de l'ordre de 90 mn dans le cumène et de 4 h dans le toluène. Le xylène et le catalyseur acide sont cependant les plus intéressants car ils conduisent à des imines plus pures.

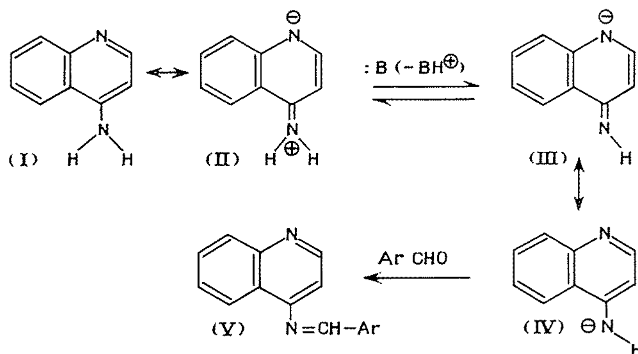
Contrairement à ce qui a été constaté avec l'amino-2 pyridine ([4]), nous n'avons pas pu isoler avec les aldéhydes nucléaires de gem-diamine secondaire du type benzylidène bis (amino-2 quinoléine) qui serait selon Haye ([5]), l'intermédiaire dans la formation de l'imine qu'elle engendrerait par chauffage et qu'il serait aussi possible d'obtenir en opposant une mole d'amine primaire hétérocyclique avec une mole d'imine comme Stacy ([6]) l'a montré avec la nitro-2 aniline. Toutefois, comme dans le cas de l'amino-2 pyridine ([7]), nous avons isolé ces gem-diamines en opposant l'amino-2 quinoléine aux aldéhydes aliphatiques.

Interprétation. — Ces résultats permettent de mieux comprendre le comportement différent vis-à-vis des aldéhydes nucléaires des aminoquinoléines ayant le groupement aminé en 2, 3 ou 4.

L'amino-4 quinoléine, inerte en milieu neutre ou en présence de catalyseur acide, ne donne des imines qu'en présence de base de $pK_a$ dans l'eau supérieur à 11 (pipéridine, etc.) ([2]). L'amino-3 quinoléine réagit en milieu neutre; un réactif acide catalyse la réaction mais non la pipéridine ([1]).

La conjugaison entre le doublet de l'azote extranucléaire et le noyau de l'amino-4 quinoléine (I $\leftrightarrow$ II) explique l'inertie de cette amine vis-à-vis des aldéhydes en milieu neutre. Une base suffisamment forte élimine le proton de l'azote en libérant un doublet

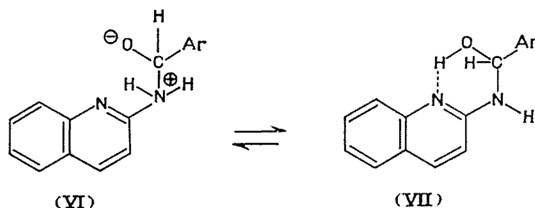
d'électrons ce qui conduit à l'amidure (III ↔ IV) susceptible d'attaquer le carbone $\delta^+$ du groupement carbonylé pour conduire à l'imine (V) :




Une même interprétation est valable pour expliquer le rôle catalytique de la base dans le cas de l'amino-2 quinoléine dont la forme limite du type II est encore plus importante que dans le cas de la série 4 par suite de la moindre séparation des charges. L'absence de conjugaison dans l'amino-3 quinoléine rend compte de l'effet catalytique nul de la pipéridine.

On peut interpréter le rôle catalytique des chlorures d'amino-2 ou 3 quinoléiniums dans la formation des imines en séries 2 ou 3 par la moindre basicité des amino-2 ou 3 quinoléines ($pK_a$ respectifs 7,34 et 4,95) par rapport à celle de l'amino-4 quinoléine ($pK_a$ 9,17) dont le sel ne permet pas, rappelons-le, la formation d'imines : en séries 2 ou 3, l'échange du proton entre le sel de la base et l'oxygène du carbonyle est alors possible, ce qui diminue par effet électromère la densité électronique du carbone carbonylé et en facilite l'attaque par le doublet du groupement aminé primaire.

La réactivité en milieu neutre de l'amino-2 quinoléine — alors que son isomère en 4 est inerte — pourrait s'expliquer par le fait que l'état de transition VI conduit par prototropie à l'aminocarbinol VII, stabilisé par chélation :




Obtention des benzylidènes amino-2 quinoléines. — On chauffe sous azote 0,02 mole d'amino-2 quinoléine et 0,02 mole d'aldéhyde dans 50 ml de xylène à l'ébullition en présence de 0,0002 mole de chlorure d'amino-2 quinoléinium. On distille lentement le solvant en maintenant le volume constant par addition de xylène. On dose l'eau dans le distillat par la méthode de Fischer et on arrête la distillation lorsque 0,02 mole d'eau a distillé. Après élimination du solvant sous vide, on distille ou cristallise l'imine.

N-benzylidène amino-2 quinoléine ($C_{16}H_{12}N_2$), $É_{0,5}$ 178-179°, F 77°, Rdt 60 %. N-(hydroxy-2 benzylidène) amino-2 quinoléine ($C_{16}H_{12}N_2O$), F 138°, Rdt 70 %.

N-(méthoxy-4 benzylidène) amino-2 quinoléine ($C_{17}H_{14}N_2O$), $E_{1,2}$ 239-242°, F 73°, Rdt 70 %. N-(méthylènedioxy-3.4 benzylidène) amino-2 quinoléine ($C_{17}H_{12}N_2O_2$), F 154°, Rdt 65 %. N-(chloro-4 benzylidène) amino-2 quinoléine ($C_{16}H_{11}NCl$), F 138°, Rdt 65 %. N-(diméthylamino-4 benzylidène) amino-2 quinoléine ($C_{18}H_{17}N_3$), F 162°, Rdt 70 %. N-(nitro-4 benzylidène) amino-2 quinoléine ($C_{16}H_{11}N_3O_2$), F 162°, Rdt 40 %.

Les benzylidène amino-2 quinoléines sont caractérisées par la vibration de valence C=N située entre 1 620-1 630 $cm^{-1}$ (pastille de KBr). Elles sont sensibles à l'hydrolyse. Elles peuvent être hydrogénées par l'hydroborure de sodium en benzylamino-2 quinoléines.

OBTENTION DES BIS (AMINO-2 QUINOLYLE)-1.1 ALKANES. — On opère comme précédemment en opposant dans le benzène 0,02 mole d'amino-2 quinoléine à 0,01 mole d'aldéhyde en absence de catalyseur.

Bis (amino-2 quinolyl)-1.1 pentane ($C_{23}H_{24}N_4$), F 101-102°, Rdt 73 %. Bis (amino-2 quinolyle)-1.1 heptane ($C_{25}H_{28}N_4$), F 109-110°, Rdt 40 %. Bis (amino-2 quinolyle)-1.1 décane ($C_{28}H_{34}N_4$), F 104°, Rdt 23 %.

Ces gem-diamines présentent (pastille de KBr) la vibration de valence située à 3 260 $cm^{-1}$ due au groupement NH. Le spectre de RMN montre deux protons échangeables vers $5,7.10^{-6}$ ($CDCl_3$).

OBTENTION DES BENZYLAMINO-2 QUINOLÉINES. — L'imine brute est hydrogénée selon ([1]) et ([2]).

Benzylamino-2 quinoléine ($C_{16}H_{14}N_2$), F 99°, Rdt 32 % ([8]). (Hydroxy-2 benzyl) amino-2 quinoléine ($C_{16}H_{14}N_2O$), F 182°, Rdt 75 %. (Méthoxy-4 benzyl) amino-2 quinoléine ($C_{17}H_{16}N_2O$), F 62°, Rdt 65 % ([8]). (Méthylènedioxy-3.4 benzyl) amino-2 quinoléine ($C_{17}H_{14}N_2O_2$), F 67°, Rdt 68 %. (Chloro-4 benzyl) amino-2 quinoléine ($C_{16}H_{13}NCl$), F 87°, Rdt 80 %. (Diméthylamino-4 benzyl) amino-2 quinoléine ($C_{18}H_{19}N_3$), F 104°, Rdt 77 % ([8]).

(*) Séance du 10 mars 1975.

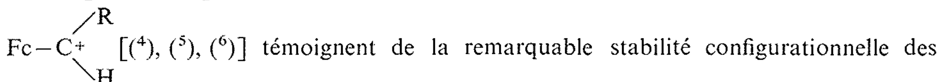
([1]) J. RENAULT, J. C. CARTRON et J. BERLOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2797.
([2]) J. RENAULT, J. BERLOT et J. C. CARTRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2123.
([3]) K. FISCHER, *Angew. Chem.*, 48, 1935, p. 394.
([4]) A. KAYE et J. C. KOGON, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 309.
([5]) K. HAYES, G. GEVER et J. ORCUTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1205.
([6]) G. W. STACY, B. V. ETTLING et A. J. PAPA, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1537.
([7]) R. THIOLLAIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2597.
([8]) L'amine secondaire est séparée de l'amine primaire provenant de l'hydrolyse de l'imine par chromatographie sur colonne d'alumine « Merck » : solvant benzène-chloroforme 1-1.

*Département de Chimie organique,*
*Faculté des Sciences pharmaceutiques*
*et biologiques,*
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

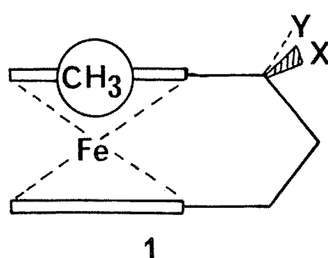
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stabilité configurationnelle de carbocations et carbanions dérivés de ferrocénophanes hétéropontés.* Note (*) de MM. **Khay Chhor Y Sok**, **Gérard Tainturier** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

Les stabilités configurationnelles de carbocations secondaires et tertiaires dérivant de ferrocénophanes hétéropontés ont été étudiées comparativement. Par contre, les carbanions homologues apparaissent facilement racémisables.

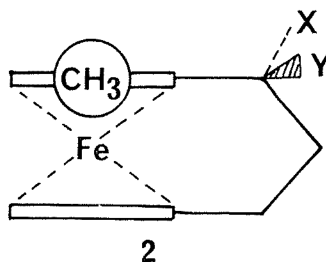
La stéréospécificité des réactions de substitution nucléophile en α d'un reste ferrocényle [(1), (2), (3)] ainsi que l'existence d'une activité optique pour un ion du type




[(4), (5), (6)] témoignent de la remarquable stabilité configurationnelle des ions α-ferrocénylcarbénium. Nous avons pour notre part montré que la substitution nucléophile sur les substrats hétéropontés du type **1** ou **2** (6) s'effectue avec rétention de configuration même dans le cas où l'on prépare le carbocation intermédiaire avant de l'opposer au nucléophile [(7), (8), (9)].




**1**




**2**

| | *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* | *g* | *h* | *i* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| X............. | CN | $\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$ | CN | CN | OH | $N(CH_3)_2$ | $\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$ | $NH_2$ | OH |
| Y............. | Li | H | H | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | H |

Les carbanions correspondants ont été beaucoup moins étudiés (10). Il nous a paru intéressant de rechercher leur éventuelle stabilité configurationnelle en préparant les organolithiens **1** *a* et **2** *a*.

On sait que les réactions faites à partir d'organolithiens ou d'organomagnésiens « classiques » s'effectuent presque invariablement avec racémisation du carbone porteur de l'atome métallique [(11), (12)]. On pouvait penser que les organométalliques dérivés des structures **1** ou **2** constitueraient des cas favorables de rigidité stéréochimique car, *a priori*, ils cumulent l'avantage de correspondre à des carbocations chimiquement et stéréochimiquement stables et de présenter une contrainte au niveau du pont. Les organolithiens ont été utilisés dans la série des transformations suivantes :

— le sel d'ammonium **1** *b* (7) traité par le cyanure de potassium (eau, THF) conduit au seul nitrile **1** *c* ($C_{15}H_{15}FeN$) F 168° (hexane);

— **1** *c* traité tout d'abord par le *n*-butyllithium dans l'éther puis par l'iodure de méthyle donne le mélange des deux nitriles diastéréoisomères **1** *d* ($C_{16}H_{17}FeN$) F 142-144° (pentane) et **2** *d* ($C_{16}H_{17}FeN$) F 136-138° (pentane);

— le sel d'ammonium **2** *b* (7) donne le nitrile **2** *c* ($C_{15}H_{15}FeN$) F 120° (pentane) qui, par lithiation et condensation sur l'iodure de méthyle, conduit au mélange des nitriles **1** *d* et **2** *d* précédents.

Dans chacun des mélanges réactionnels obtenus le même nitrile **2** *d* est toujours légèrement prédominant. Ce résultat indique une transformation non stéréospécifique (et très faiblement stéréosélective). Il montre que la conservation espérée de la stéréochimie au niveau du carbone n'est pas effective.

Les structures attribuées aux deux nitriles **1** *d* et **2** *d* ont été établies en utilisant les alcools **1** *e* et **2** *e* déjà isolés par Schlögl en série active (13) : ces alcools sont tout d'abord transformés en carbocations correspondants par action du chlorure d'aluminium dans le THF, qu'on oppose ensuite aux ions cyanure. Cette réaction est stéréospécifique, tout au moins à température ordinaire, et elle s'effectue vraisemblablement avec rétention de configuration. On sait en effet que cette rétention est habituelle dans le cas de la substitution nucléophile d'alcools secondaires appartenant à la même série [(7), (8)]. Ce résultat a été étendu aux dérivés tertiaires :

— l'alcool **1** *e* traité par le chlorure d'aluminium et la diméthylamine donne l'amine **1** *f* (huile jaune); après quaternisation on isole le sel **1** *g* ($C_{18}H_{26}FeNI$) F 162°;

— quand on oppose ce sel à la diméthylamine on obtient uniquement l'amine précédente **1** *f*;

— l'hydrolyse du sel **1** *g* régénère l'alcool **1** *e*. Cet alcool traité par le chlorure d'aluminium puis l'ammoniac conduit à l'amine **1** *h* ($C_{15}H_{19}FeN$) F 135° (pentane) qui, par méthylation, donne l'amine **1** *f* précédente.

La stéréospécificité réactionnelle de la substitution nucléophile dans cette série de composés apparaît cependant moins absolue que dans le cas des alcools ou des dérivés secondaires étudiés précédemment [(7), (8)]. Cette remarque s'appuie sur deux constatations. On observe tout d'abord, que les transformations précédentes entraînent une légère épimérisation si l'on élève la température. De plus, l'alcool **1** *e* peut être partiellement transformé en son diastéréoisomère **2** *e* par l'intermédiaire du carbocation correspondant, alors que cette épimérisation ne se fait pas dans le cas des alcools homologues **1** *i* et **2** *i*.

La stabilité configurationnelle des carbocations qui dérivent des alcools **1** *e* et **2** *e* apparaît donc inférieure à celle des carbocations secondaires dérivant des alcools **1** *i* et **2** *i*. Ce résultat est en accord avec les travaux de Turbitt et Watts sur les ions ferrocénylcarbéniums non pontés (5).

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann et I. Ugi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5389.

(2) G. Gokel, D. Marquarding et I. Ugi, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3052.

(3) P. Dixneuf et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 2847.

(4) T. D. Turbitt et W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, p. 182.

(5) T. D. Turbitt et W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1974, p. 177.

([6]) Le symbole Fc correspond à un reste de ferrocène. Nous avons représenté arbitrairement une seule des deux formes énantiomères.

([7]) K. Chhor Y. Sok, G. Tainturier et B. Gautheron, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1347.
([8]) K. Chhor Y Sok, G. Tainturier et B. Gautheron, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2207.
([9]) K. Chhor Y Sok, résultats non publiés.
([10]) G. Marr et J. Ronayne, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 417.
([11]) D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, p. 116.
([12]) H. M. Walborsky, F. J. Impastato et A. E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3283.
([13]) H. Falk, O. Hofer et K. Schlögel, *Monatsh. Chem.*, 100, 1969, p. 624.

*Laboratoire de Polarographie organique,*
*associé au C. N. R. S.,*
*Faculté des Sciences Gabriel,*
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

# TABLES DU TOME 280

MARS-AVRIL 1975

## SÉRIE C. – SCIENCES CHIMIQUES

## I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

### CHIMIE PHYSIQUE

#### Chimie physique

**Chimie minérale moléculaire**



**Chimie organique**

**Chimie biologique**

# II. — AUTEURS

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Composition et stabilité des complexes argentobromure.* Note (*)
de M. **Jacques Pouradier** et Mme **Anne Pailliotet**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Les complexes de l'argent (I) formés dans les solutions aqueuses de bromure alcalin ont été étudiés par potentiométrie à 25-60 et 70°C. L'analyse mathématique des fonctions de formation révèle l'existence des complexes $AgBr_2^-$, $AgBr_3^{2(-)}$ et $AgBr_4^{3(-)}$ dont on a déterminé les constantes de dissociation et les enthalpies de formation.

Les conclusions des diverses études consacrées aux complexes argentobromure divergent notablement tant en ce qui concerne la composition des entités en solution que leurs propriétés [(1)-(9)]. La principale difficulté rencontrée pour interpréter les résultats expérimentaux provient de l'impossibilité d'évaluer correctement les coefficients d'activité des ions complexes et les auteurs qui ont abordé ces problèmes ont dû, explicitement ou non, introduire des hypothèses dans leurs calculs.

Celles-ci sont d'autant moins satisfaisantes que les solutions sont plus concentrées et les données relatives aux complexes les plus coordonnés sont les moins bien établies. Ces complexes intervenant dans la chimie photographique, notamment lors de la précipitation des cristaux photosensibles et de leur traitement, il nous a paru utile de reprendre ces études.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — Afin de minimiser les variations des coefficients d'activité toutes les mesures ont porté sur des solutions de même force ionique. Celle-ci a été ajustée par addition de sel neutre à 4,6 m, le choix de cette valeur relativement élevée étant imposé par la nécessité de travailler sur les solutions concentrées en bromure pour atteindre les complexes les plus coordonnés.

Les mesures faites selon la technique décrite précédemment [(2), (6)] ont porté sur la pile

| | | |
|---|---|---|
| Electrode d'argent | Solution aqueuse de<br>KBr $c = 0{,}1$ à 3,4 molal<br>$NaNO_3$ $4{,}6 - c$ molal | Electrode de<br>référence au<br>calomel 1,03 molal |

dont on suivait le potentiel en fonction de la quantité de nitrate d'argent ajouté. L'ensemble était thermorégulé à 25-60 ou $70 \pm 0{,}1$°C, les mesures étant effectuées en lumière inactinique.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Si l'on envisage le cas le plus général et que l'on représente les complexes argentobromure par la formule générique $Ag_nBr_m^{(m-n)(-)}$ on constate en analysant critiquement les travaux antérieurs que les incertitudes afférentes aux coefficients d'activité ont gêné considérablement la détermination des paramètres $m$, mais qu'elles n'ont pas affecté celle des paramètres $n$.

En conséquence, nous ne reviendrons pas sur les conclusions des études précédentes [(2), (6)] concernant le paramètre $n$ et retiendrons la valeur 1 obtenue dans tous les cas envisagés, indépendamment des conditions expérimentales (12).

Pour déterminer les paramètres $m$ nous allons considérer la répartition de l'argent entre les différents complexes possibles. Dans le domaine de concentrations étudié, l'activité des ions argent libres est toujours très petite et la quasi-totalité de l'argent ajouté à la solution de bromure est associée à ce coordinat. On peut donc écrire :

$$(1) \qquad [\text{Ag total en solution}] = \sum_{1,m} [\mathrm{AgBr}_m^{(m-1)(-)}] = \sum_{1,m} \frac{[\mathrm{Ag}^+][\mathrm{Br}^-]^m}{\mathrm{K}_{1,m}},$$

$\mathrm{K}_{1,m} = [\mathrm{Ag}^+][\mathrm{Br}^-]^m/[\mathrm{AgBr}_m^{(m-1)(-)}]$ étant la constante de dissociation du complexe $\mathrm{AgBr}_m^{(m-1)(-)}$.

La relation de Nernst permettant d'exprimer l'activité des ions argent en fonction du potentiel $\mathrm{E}_{\mathrm{Ag}}$ mesuré, l'équation (1) devient :

$$(2) \qquad [\text{Ag total en solution}] = \sum_{1,m} \frac{[\mathrm{Br}^-]^m}{\mathrm{K}_{1,m}} \exp\left(\frac{\mathrm{E}_{\mathrm{Ag}} - \mathrm{E}^0_{\mathrm{Ag/Ag^+}}}{\mathrm{RT/F}}\right).$$

Cette équation, qui fait intervenir les activités, ne peut être exploitée directement et il faut y introduire les concentrations pour pouvoir l'utiliser efficacement. Cette transformation nécessite de tenir compte des constantes de dissociation apparentes $\mathrm{K}_{\mathrm{app}}$ à la force ionique envisagée. On a alors :

$$(3) \qquad (\text{Ag total en solution}) = \sum_{1,m} \frac{(\mathrm{Br}^-)^m}{\mathrm{K}_{\mathrm{app}\,1,m}} \exp\left(\frac{\mathrm{E}_{\mathrm{Ag}} - \mathrm{E}^0_{\mathrm{Ag/Ag^+}}}{\mathrm{RT/F}}\right).$$

De par sa structure électronique, l'ion argent s'associe au maximum avec quatre ions bromure et le coefficient $m$ ne peut prendre que les valeurs 1, 2, 3 et 4. Dans ces conditions l'équation (3) comporte quatre inconnues (les constantes de dissociation des quatre composés possibles) et il suffirait en principe de quatre mesures portant sur des mélanges judicieusement choisis pour les déterminer. En réalité, en raison des incertitudes expérimentales il en faut bien davantage et les calculs ont envisagé pour chaque température les résultats de plus de cinquante mesures individuelles portant sur dix solutions de bromure de potassium de concentrations différentes.

La résolution des systèmes de cinquante équations à quatre inconnues a été réalisée par la technique du moindre carré des écarts avec une calculatrice « Hewlett-Packard » 9820 A ([10]). Elle a montré qu'aux températures étudiées les trois complexes $\mathrm{AgBr}_2^-$, $\mathrm{AgBr}_3^{2(-)}$ et $\mathrm{AgBr}_4^{3(-)}$ rendent convenablement compte de tous les résultats expérimentaux. Bien que la présence de paires d'ions AgBr n'ait pu être prouvée péremptoirement, leur formation paraît cependant très probable eu égard au comportement des solutions les plus diluées en bromure.

Les $\mathrm{pK}_{\mathrm{app}}$ (cologarithmes des constantes de dissociation) des complexes ainsi décelés sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I

$\mathrm{pK}_{\mathrm{app}}$ *à* $\mu = 4{,}6$ m *des complexes argentobromure*

| | $\mathrm{AgBr}_2^-$ | $\mathrm{AgBr}_3^{2(-)}$ | $\mathrm{AgBr}_4^{3(-)}$ |
|---|---|---|---|
| 25°.......... | 7,47 | 7,88 | 8,52 |
| 60°.......... | 6,59 | 6,74 | 7,25 |
| 70°.......... | 6,47 | 6,68 | 6,95 |

D'après ces valeurs, les enthalpies de formation des complexes argentobromure à partir de leurs ions constitutifs en solution sont :

TABLEAU II

*Enthalpies de formation des complexes argentobromure*

| | $AgBr_2^-$ | $AgBr_3^{2(-)}$ | $AgBr_4^{3(-)}$ |
|---|---|---|---|
| ΔH ($kcal.mole^{-1}$)................ | −10,5 ([a]) | −13 | −16 |

(*a*) La prise en considération des mesures faites par M. L. Gavrish et I. S. Galinker ([11]) à 300°C montre que cette valeur évolue quelque peu avec la température.

CONCLUSIONS. — Les complexes $AgBr_2^-$, $AgBr_3^{2(-)}$ et $AgBr_4^{3(-)}$ rendent convenablement compte de la solubilité des sels d'argent dans les solutions de bromure alcalin de concentrations comprises entre 0,1 et 3,5 molal.

(*) Séance du 17 mars 1975.

([1]) W. ERBER, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 32-35.
([2]) H. CHATEAU et J. POURADIER, *Sc. Ind. Phot.*, [2], 23, 1952, p. 225-228.
([3]) E. BERNE et I. LEDEN, *Z. Naturforsch.*, 8 *a*, 1953, p. 719-726.
([4]) V. B. VOUK, J. KRATOHVIL et B. TEŽAC, *Arkiv. za Kemiju*, 25, 1953, p. 219-224.
([5]) K. S. LYALIKOV et V. N. PISKUNOVA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 28, 1954, p. 127-134.
([6]) J. POURADIER, A. M. VENET et H. CHATEAU, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 375-384.
([7]) K. H. LIESER, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 292, 1957, p. 97-113.
([8]) Ya. FRIDMAN, D. S. SARBAEV et R. A. VERESOVA, *Russian J. Inorg. Chem.*, 7, 1962, p. 156-160.
([9]) V. E. MIRONOV, *Radiokhimiya*, 5, 1963, p. 118-125; *C. A.*, 60, 1964, 1171 g.
([10]) J. SHAPIRO, Texas A and M University College Station, Texas, Membre du "Calculator Users Club Hewlett-Packard".
([11]) M. L. GAVRISH et I. S. GALINKER, *Russian J. Inorg. Chem.*, 9, 1964, p. 702-703.
([12]) La compilation de tous les résultats dont nous disposons montre que la valeur du paramètre *n* augmente très légèrement avec la teneur en argent des solutions étudiées. Cette influence révèle la présence de complexes polynucléaires dans les solutions les plus riches en argent dissous, complexes dont la concentration est toujours très petite devant celle des mononucléaires et qui, de ce fait, n'ont pas été pris en considération dans le présent travail.

*Centre de Recherches*
*de la Société Kodak-Pathé,*
30, *rue des Vignerons,*
94300 *Vincennes.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductivité du système zircone-oxyde de cérium.* Note (*) de **Bernard Chappey**, **Bernard Auclair**, **Michel Gouet** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin de déterminer la conductibilité du binaire zircone-oxyde de cérium, en équilibre avec l'oxygène pur et l'air, dans le domaine de température 700-1 500°C, on a couplé la mesure de la conductivité totale et du nombre de transport.

La recherche de matériaux optimaux utilisables comme électrodes dans un générateur magnétohydrodynamique avait permis de montrer la supériorité des zircones dopées à l'oxyde de cérium sur les zircones à conduction ionique, telles les zircones stabilisées

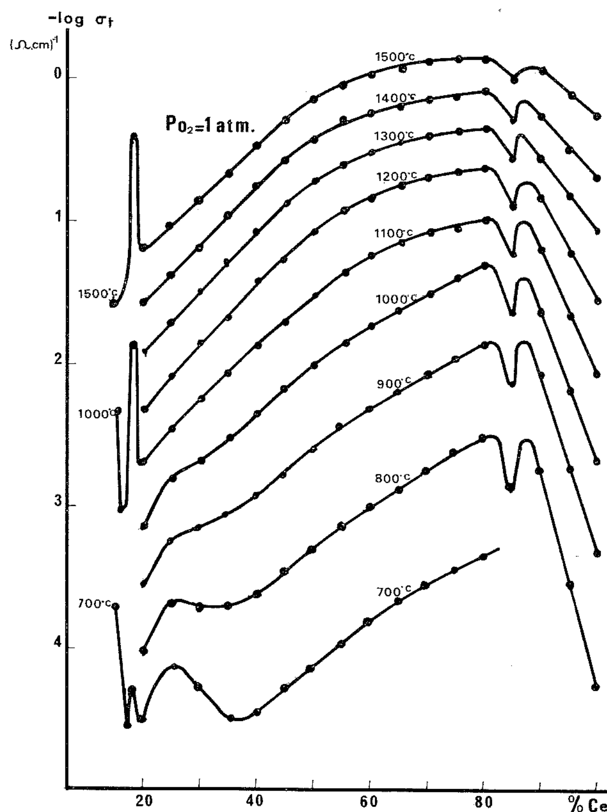



Fig. 1. — Isothermes de la conductivité totale en fonction de la teneur en mole de cérium.

à la chaux ([1]). Les zircone-oxyde de cérium doivent cette supériorité à leurs propriétés électrochimiques, entre autre leur électronicité.

Pour notre part, nous avons entrepris de déterminer la conductibilité en atmosphères oxydantes du système $ZrO_2$-$CeO_2$ (mélanges contenant 14 à 100 % en mole de cérium).

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Les échantillons sont préparés par frittage de mélanges de poudres d'oxydes (pureté de la zircone 99,9 %, de l'oxyde de cérium 99,995 %). Après un cobroyage à sec de 24 h, le mélange est pressé isostatiquement à 2 800 bars.

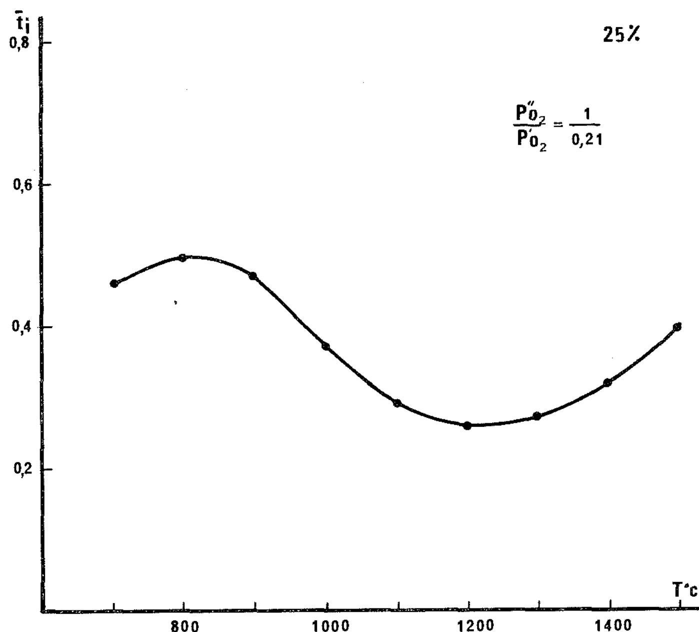



Fig. 2. — Nombre de transport ionique de $(ZrO_2)_{0,75}$-$(CeO_2)_{0,25}$.

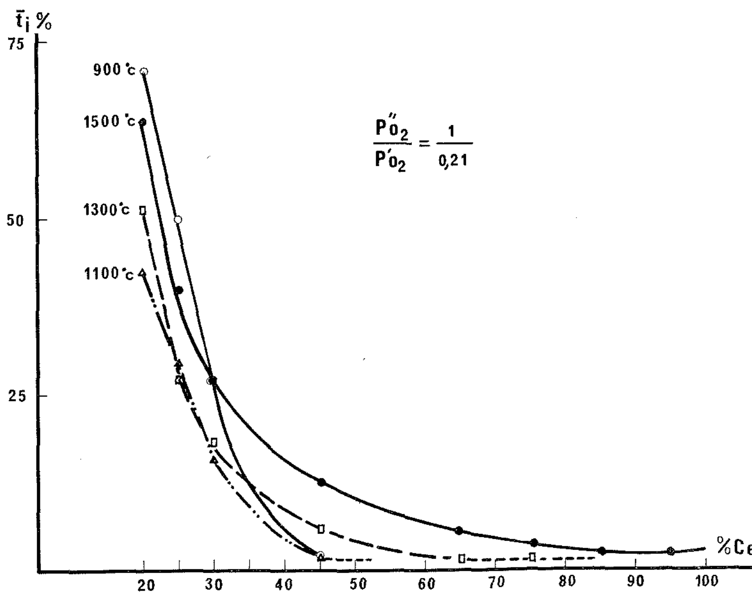



Fig. 3. — Isothermes du nombre de transport en fonction de la teneur en mole de cérium.

Le cycle de frittage, effectué dans l'air, comprend un palier de 20 h à 1 650°C et une vitesse de refroidissement de 80°/h jusqu'à 1 100°C. Les matériaux obtenus sont très denses. La porosité ouverte est inférieure à 1 %.

CONDUCTIVITÉ TOTALE. — On mesure la résistance de cylindres de diamètre 5,5 mm et de longueur 25 mm, en courant alternatif à 3 200 Hz, par la méthode à « deux points ».

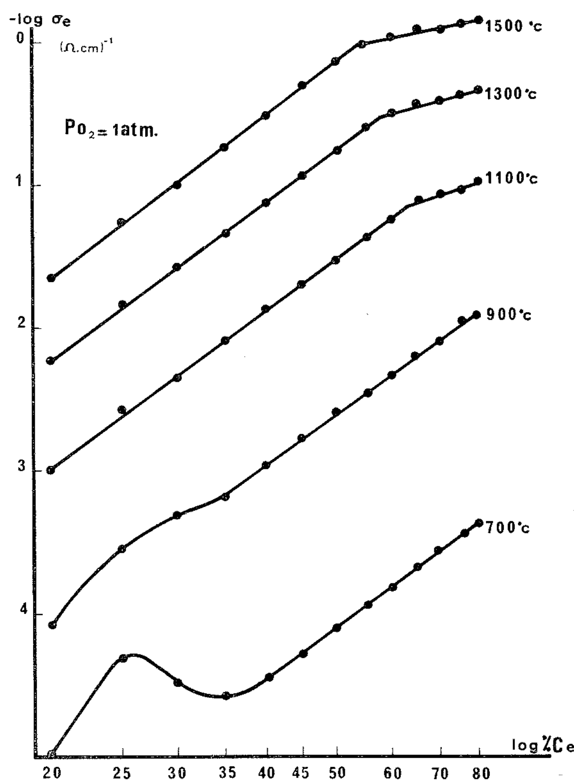



Fig. 4. — Isothermes de la conductivité électronique en fonction de la teneur en mole de cérium.

Cette étude est effectuée dans l'oxygène pur et dans l'air dans le domaine de température 700-1 500°C. Préalablement aux mesures dans chaque atmosphère de pression d'oxygène utilisée, les échantillons sont maintenus 24 h à 1 200°C. Une vitesse de balayage en température de 40°/h permet la reproductibilité des résultats à la montée et à la descente.

Les isothermes de conductivité totale dans l'oxygène pur en fonction de la teneur en mole de cérium (*fig.* 1) laissent apparaître à toutes températures d'une part un maximum à 18 %, d'autre part un minimum à 85 %.

Les conductivités de tous les produits dont la concentration en cérium est supérieure à 25 % en mole augmentent dans l'air, alors que les mélanges $ZrO_2$-$CeO_2$ qui appartiennent au domaine de composition 14-20 %, sont insensibles à la pression partielle d'oxygène jusqu'à 1 200-1 300°C.

NOMBRE DE TRANSPORT. — La méthode utilisée pour la détermination du nombre de transport est celle de la pile de concentration à oxygène dont l'électrolyte est le matériau d'étude. Le nombre de transport ionique moyen $\bar{t}_i$ est donné par

$$\bar{t}_i = \frac{E}{(RT/4F) \operatorname{Log} (P''_{O_2}/P'_{O_2})},$$

où E est le force électromotrice de la pile



$$O_2(P''_{O_2}),\ Pt/ZrO_2 - CeO_2/Pt,\ O_2(P'_{O_2}).$$

Dans cette étude, $P''_{O_2} = 1$ atm et $P'_{O_2} = 0{,}21$ atm.

Le nombre de transport ionique de tous les produits, mesuré à partir de 800°C décroît avec la température, passe par un minimum entre 1 000 et 1 200°C, et augmente ensuite jusqu'à la température maximale d'étude : 1 500°C. La figure 2 illustre ce comportement avec l'échantillon $(ZrO_2)_{0,75}$-$(CeO_2)_{0,25}$.

On a rassemblé (*fig.* 3), les mesures, obtenues pour la variation du nombre de transport ionique en fonction de la teneur en oxyde de cérium. Il apparaît une décroissante brutale de l'ionicité au-delà d'une teneur de 20 % en mole de cérium.

Tenant compte des résultats de conductivité totale (dans l'oxygène pur) et du nombre de transport ionique, on a tracé (*fig.* 4) des isothermes de conductivité électronique en fonction de la teneur % Ce en coordonnées bilogarithmiques. Ce sont des droites pratiquement parallèles au-delà de 1 000°C avec un changement de pente à 65 % sur l'isotherme 1 100°C et 55 % sur l'isotherme 1 500°C.

Il ressort de cette étude que les zircones dopées à l'oxyde de cérium sont des semi-conducteurs électroniques de type *n*, majoritaires aux températures étudiées dès que la teneur en oxyde de cérium atteint et dépasse 25 % en mole de cérium. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà publiés [(1), (2), (3)].

Quant au comportement de la conductivité en fonction de la teneur en cérium, une étude cristallographique est en cours afin de déterminer l'influence de la structure.

(*) Séance du 10 mars 1975.

(1) J. MILLET et M. GUILLOU, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1726.
(2) S. F. PALGUEV et Z. S. VOLCHENKOVA, *Rus. J. Phys. Chim.*, 34, 1960, p. 211-213.
(3) S. ROITTI et V. LONGO, *Ceramurgia*, 3, 1972, p. 172-180.

*Laboratoire de Thermodynamique*
*et*
*d'Electrochimie des Matériaux,*
*Université Paris - Val-de-Marne,*
*avenue du Général-de-Gaulle,*
94010 *Créteil Cedex*

*et*

*Laboratoire de Génie chimique,*
B. P. n° 5085,
*Dakar Fann, Sénégal.*

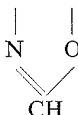
CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-oxazole.* Note (*) de

MM. **Jean-Claude Rosso**, **Jacques Kaloustian** et Mme **Luce Carbonnel**,

présentée par M. Georges Champetier.

Le système eau-oxazole étudié pour la première fois révèle l'existence d'une trihydrate qui se décompose péritectiquement à −58°C. L'oxazole anhydre fond à −82°C, il participe à deux eutexies, l'une stable avec le trihydrate (−84,5°C) et l'autre métastable avec la glace (−89°C).

Ayant orienté nos recherches vers l'identification d'hydrates-clathrates nouveaux, nous sélectionnons des hétérocycles de diamètre de van der Waals compris entre 5 et 7 Å afin d'établir les diagrammes de phases qu'ils constituent avec l'eau. Après les éthers cycliques [(1) et (2)], les hétérocycles azotés ont retenu notre attention. Parmi eux, l'isoxazole (6,1 Å) (3) et l'isothiazole (6,2 Å) (4) nous ont permis de signaler des clathrates lacunaires de type II = Is.34 $H_2O$ et It.34 $H_2O$. Le thiazole (5) par contre, un peu plus volumineux (6,4 Å) nous a conduits à un trihydrate, il était donc intéressant de connaître le comportement de l'oxazole CH=CH dont le diamètre a été évalué à 6,3 Å.




L'oxazole ne figure pas dans les catalogues de produits chimiques, nous nous sommes adressés au laboratoire d'« UGILOR » qui nous a fait don de 10 g de produit pur. Il est extrait de l'acrylonitrile qu'il souille à raison de quelques parties par million. Nous avons pu ainsi explorer les équilibres liquide-solide du système binaire $H_2O$-$C_3H_3NO$ qui fait l'objet de la présente Note.

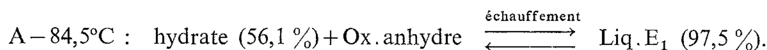
L'oxazole (Ox) est un liquide incolore qui cristallise assez difficilement par refroisissement dans l'azote liquide, son point de fusion n'est pas mentionné dans les tables de constantes, nous l'avons repéré à −82°C. Les solutions aqueuses présentent la même tendance à la vitrification et leur cristallisation complète nécessite des recuits d'environ 1 h à −90°C.

L'exploration méthodique du système par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur les mélanges bien cristallisés (6) nous a permis de tracer le diagramme reproduit sur la figure. La composition pondérale est portée en abscisses et les températures en degrés Celsius en ordonnées. Il met en évidence un trihydrate stable au-dessous de −58°C dont la composition est établie par l'étude calorimétrique de deux invariants.

Les phénomènes invariants. — Les courbes d'analyse thermique fournies par tous les mélanges montrent un premier accident à −89°C. Il s'agit d'un palier métastable qui apparaît lorsque la phase intermédiaire ne cristallise pas. Il faut opérer plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement pour parvenir à le faire disparaître et étudier correctement les invariants stables.

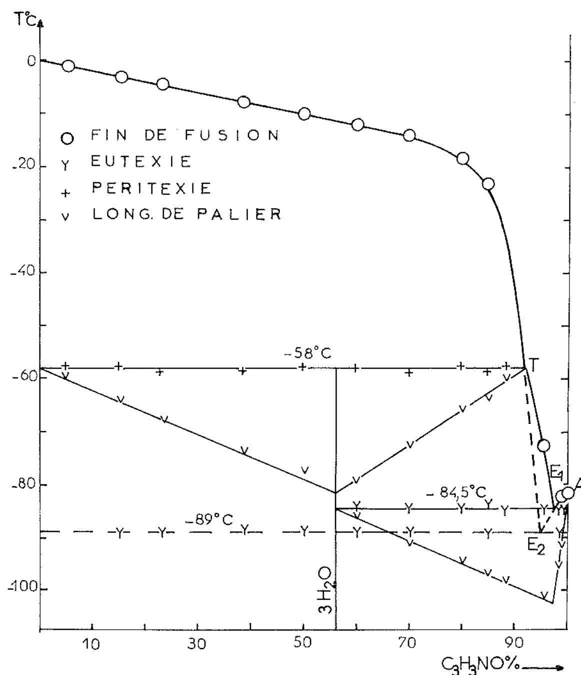
*L'eutexie stable à* −84,5°C. — Cet invariant se manifeste lorsque la concentration des mélanges est supérieure à 56 %. La construction triangulaire de Tammann, basée

sur la longueur des paliers repérés à cette température, reproduite sur la figure au-dessous de l'horizontale −84,5, permet de déterminer la composition des trois phases qui y participent.

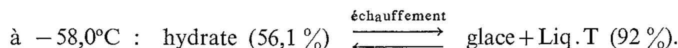


$$\text{A} -84{,}5^\circ\text{C} : \text{hydrate } (56{,}1\ \%) + \text{Ox. anhydre} \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Liq. } E_1\ (97{,}5\ \%).$$

*La péritexie stable à* −58,0°C. — Ce palier d'invariance est présent sur les enregistrements provenant des mélanges de composition comprise entre 0 et 90 % d'oxazole.



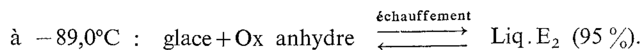

Ici encore la construction obtenue en mesurant les effets thermiques donne le triangle de Tammann visible sur la figure à −58,0°C. Il s'agit d'une peritexie au cours de laquelle l'hydrate se décompose suivant la réaction :



$$\text{à } -58{,}0^\circ\text{C} : \text{hydrate } (56{,}1\ \%) \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{glace} + \text{Liq. T } (92\ \%).$$

Le maximum : 56,1 % coïncide avec l'abscisse où l'effet thermique de l'eutexie s'annule. Il s'agit donc d'un trihydrate Ox. 3 $H_2O$ qui cristallise sans écart de composition.

*L'eutexie métastable à* −89,0°C. — Elle intervient lorsque le trihydrate ne se forme pas et traduit la coexistence du liquide $E_2$, de la glace et de l'oxazole anhydre suivant la réaction :



$$\text{à } -89{,}0^\circ\text{C} : \text{glace} + \text{Ox anhydre} \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Liq. } E_2\ (95\ \%).$$

LE LIQUIDUS. — Il comporte trois tronçons renseignés par les températures de fin de fusion relevées sur les enregistrements :

La branche de glace OT s'abaisse d'abord lentement jusqu'à −18°C pour une teneur de 80 %, elle plonge ensuite brutalement jusqu'à la péritexie T, puis se prolonge métastable jusqu'à l'eutexie $E_2$.

La branche du trihydrate $TE_1$, très inclinée, montre que la solubilité de cette espèce varie peu lorsque la température s'abaisse de −58 à −84,5°C. Enfin l'oxazole anhydre précipite des solutions saturées entre −82 et −84,5°C le long de $E_1A$; lorsque le trihydrate ne se forme pas, l'azole anhydre est en équilibre métastable avec ses solutions sur le prolongement $E_1E_2$ de ce dernier tronçon.

Cette étude prouve que l'oxazole ne donne pas de clathrate et se comporte en solution aqueuse comme le thiazole. Les diagrammes présentent des similitudes frappantes alors qu'ils sont totalement différents de ceux que l'isothiazole et l'isoxazole forment avec l'eau, les deux derniers étant également très semblables entre eux.

Le tableau ci-dessous permettra de faire une rapide comparaison entre les quatre systèmes.

TABLEAU

| | Isoxazole | Isothiazole | Oxazole | Thiazole |
|---|---|---|---|---|
| Diamètre (Å) | 6,1 | 6,2 | 6,3 | 6,5 |
| Point de fusion (T°C) | −67,1 | −70,5 | −82,0 | −35,5 |
| Solubilité à l'état liquide | très faible | très faible | ∞ | ∞ |
| Syntexie (T°C) | − 0,4 | − 1,5 | – | – |
| Hydrate | clathrate | clathrate | | |
| Formule | X.34 $H_2O$ | X.34 $H_2O$ | X.3 $H_2O$ | X.3 $H_2O$ |
| Décomposition péritectique (T°C) | − 2,0 | − 2,0 | −58,0 | −39,6 |
| Eutexie (T°C) | −67,1 | −73,0 | −84,5 | −45,5 |

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 771.
(2) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(3) J. KALOUSTIAN, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
(4) L. CARBONNEL, J. C. ROSSO et J. KALOUSTIAN, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 241.
(5) J. C. ROSSO, J. KALOUSTIAN et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 455.
(6) A. P. ROLLET et G. VUILLARD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.

*Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,*
*U. E. R. Scientifique de Luminy,*
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par microsonde électronique de l'homogénéité dans des silico-alumines amorphes de composition variable.* Note (*) de MM. **Luc Rodrique** et **François-Dominique Declerck**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les expériences portent sur des échantillons de silice-alumine pulvérulents à 26,1, 50,6 et 74,6 % en poids d'alumine. Des observations au microscope électronique équipé d'un spectromètre à rayons X indiquent que les particules ont une composition hétérogène à l'échelle des dimensions de la sonde utilisée (10 μm). Cette hétérogénéité devient de plus en plus marquée à mesure que la teneur en alumine croît.

Le but de cette Note est de présenter quelques résultats obtenus en microanalyse par sonde électronique sur des échantillons pulvérulents de silice-alumine dont les particules (aux dimensions comprises entre une fraction de micron et quelques microns) ont été au préalable dispersées. Les silico-alumines amorphes ont été préparées par coprécipitation d'orthosilicate d'éthyle et d'isopropylate d'aluminium préalablement distillés, introduits dans une solution 0,1 N d'acide acétique et chauffés à reflux sous vive agitation pendant 6 h. Après une nuit de repos, la mixture est légèrement diluée et réchauffée à reflux pendant 8 h. Après une nouvelle nuit de repos, le pH est ajusté et maintenu à une valeur de 7 au moyen d'ammoniaque concentrée sous vive agitation pendant une heure; le tout est alors réchauffé à reflux pendant deux heures.

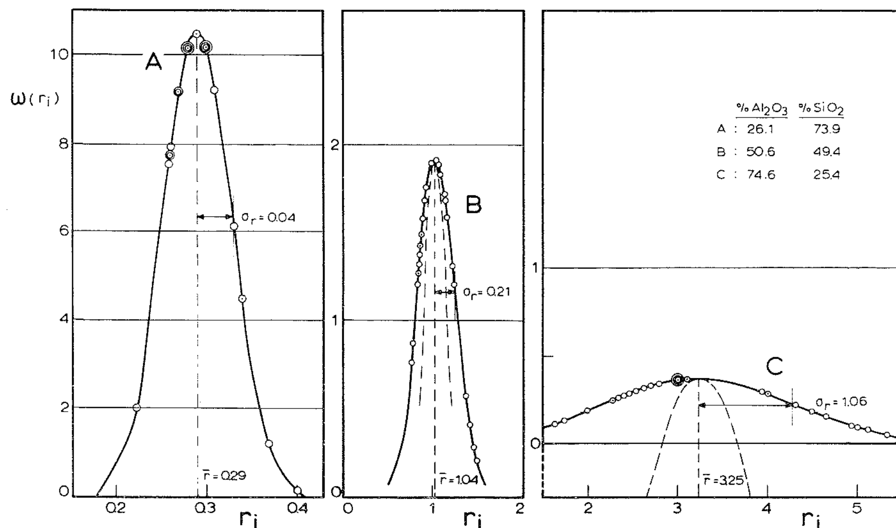
Après centrifugation et lavage à l'eau bidistillée, le produit obtenu est calciné à 500°C pendant 24 h dans un four programmé (cette température est atteinte après 16 h à une vitesse de chauffe de 30°C/h). La poudre calcinée est alors broyée, pastillée à une pression de 1 000 kg/cm$^2$, puis à nouveau broyée et tamisée à une fraction inférieure à 250 μm. La composition chimique des échantillons étudiés se présente comme suit :

– échantillon A : 26,1 % $Al_2O_3$ - 73,9 % $SiO_2$;
– échantillon B : 50,6 % $Al_2O_3$ - 49,4 % $SiO_2$;
– échantillon C : 74,6 % $Al_2O_3$ - 25,4 % $SiO_2$.

La dispersion de ces poudres dans de l'eau distillée a été effectuée sous l'action d'un bain ultrasonique. Les préparations destinées à l'examen ont alors été réalisées par dépôt d'une gouttelette de la suspension aqueuse obtenue sur une grille de cuivre (« Smethurst Highlight Ltd », Type 483) couverte d'un film-support de carbone. Après séchage dans un dessiccateur, les préparations – en raison du caractère isolant des particules silico-aluminiques – ont été recouvertes sous vide d'un dépôt d'alliage Au/Pd (60/40) dont l'épaisseur avoisinait 50 Å.

L'examen a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique « AEI EM6G » équipé d'un spectromètre à rayons X. Les raies $K_\alpha$ des éléments Al et Si ont été réfléchies par les plans réticulaires d'espacement 26,65 Å (2 *d*) d'un cristal K. A. P. (Potassium acid phthalate). Par suite des variations de dimensions entre grains individuels, seuls des rapports d'intensité (mesurée en coups par seconde) ont été utilisés, éliminant ainsi la dépendance existant entre dimension de la particule et nombre total de coups mesuré ([1]). Une trentaine de mesures de rapports d'intensité Al/Si ont été effectuées à partir de grains ou de portions de grains pour chaque échantillon. Le potentiel accélérateur des électrons était de 60 kV et le courant de sonde de 0,08 μA. Le diamètre de la sonde au niveau de l'échantillon était de l'ordre de 12 μm; en cours de travail, le courant de sonde a été vérifié avant chaque mesure d'une paire d'intensités $I_{Al}$ et $I_{Si}$.

Malgré la présence du dépôt métallique, certaines des particules silico-aluminiques subissent par suite du bombardement électronique une transformation morphologique très marquée : l'échauffement excessif provoque dans un premier stade une fusion de ces grains qui se présentent alors sous la forme de petites sphères plus ou moins parfaites. Par la suite, on constate la formation de vacuoles au sein de ces sphères tandis que, parallèlement, l'intensité du pic $K_\alpha$ du silicium diminue en fonction du temps d'irradiation; par contre, l'intensité du pic $K_\alpha$ de l'aluminium conserve une valeur approximativement constante en fonction du temps d'exposition. Ces modifications d'habitus et de composition se manifestent moins fréquemment lorsque la teneur en alumine des échantillons augmente.




Il semble donc que le silicium présent dans certains grains se volatilise dès les premières secondes d'irradiation de l'échantillon par le faisceau d'électrons; seules des particules ne présentant pas ce phénomène de fusion et de volatilisation ont été choisies pour les mesures d'intensité. Par ailleurs, l'intensité de la raie $K_\alpha$ du silicium a toujours été mesurée en premier lieu. Quelques rapports $I_{Al}/I_{Si}$ anormalement élevés ont néanmoins été observés mais ces valeurs n'ont pas été retenues pour le calcul des distributions de Gauss représentées dans la figure ci-jointe. Il convient également de remarquer que, en cours de travail, il n'a jamais été possible d'observer de la silice ou de l'alumine isolée dans aucun des grains examinés.

Dans la figure, on a porté, en abscisse, pour chacune des courbes, la valeur $r_i = I_{Al}/I_{Si}$, c'est-à-dire l'intensité de la radiation $K_\alpha$ pour l'élément aluminium divisée par l'intensité de la radiation $K_\alpha$ pour l'élément silicium. L'ordonnée est obtenue par le calcul de la distribution de Gauss $\omega(r_i)$ de ces valeurs $r_i$ suivant l'expression

$$\omega(r_i) = \frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} \exp - \left[(r_i - \bar{r})^2 / 2\,\sigma_r^2\right].$$

Dans cette expression, $\bar{r}$ représente la valeur moyenne de l'ensemble des valeurs $r_i$, $\sigma_r$ est la déviation standard et $\sigma_r^2$ la variance (²).

On constate que la déviation standard associée aux valeurs $r_i$ de l'échantillon A ne représente que 13,1 % de la valeur moyenne $\bar{r}$ tandis que cette proportion passe à 19,8 % dans l'échantillon B et à 32,7 % dans l'échantillon C, traduisant ainsi l'hétérogénéité croissante des échantillons en fonction de teneurs en alumine de plus en plus élevées. Nous avons également représenté l'aspect des courbes B et C dans l'hypothèse où l'homogénéité des échantillons correspondants serait semblable à celle de l'échantillon A (c'est-à-dire dans l'hypothèse où le rapport

$$\frac{\sigma_r \times 100}{\bar{r}},$$

serait identique pour les trois produits). Ces dernières courbes sont dessinées en pointillés dans la figure; pour faciliter la comparaison, leur point sommet a été amené à coïncider avec le point sommet des courbes expérimentales.

*En conclusion*, l'aspect des courbes de Gauss que l'on peut déduire des rapports d'intensité $I_{Al}/I_{Si}$ déterminés au départ de grains silico-aluminiques élémentaires, fait apparaître un élargissement marqué de ces courbes lorsque s'accroît la proportion en alumine des échantillons. Ce résultat ne peut s'interpréter qu'en admettant une perte d'homogénéité croissante des particules de silice-alumine en fonction de teneurs en $Al_2O_3$ de plus en plus élevées. Nos expériences ont cependant montré que, à l'échelle des dimensions de la sonde utilisée (diamètre proche de 10 μm), cette tendance à une ségrégation en phases distinctes n'aboutit jamais à une démixtion complète en phases aluminique et silicique. L'examen grain par grain d'échantillons pulvérulents permet ainsi, grâce à la localisation très étroite de l'analyse par sonde électronique, de révéler des variations locales de composition chimique que ne peuvent mettre en évidence des méthodes d'analyse statistique telles que, par exemple, les techniques de rayons X : ces dernières décrivent en fait un individu moyen qui peut être assez différent des individus réels d'un échantillon.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) E. W. White, P. J. Denny et S. M. Irving, *The Electron Microprobe*, John Wiley and Sons, Inc., 1966, p. 791.

(2) H. D. Young, *Statistical Treatment of Experimental Data*, McGraw-Hill Book Cy, Inc., 1962, p. 64.

*Musée royal de l'Afrique centrale,*
*Steenweg op Leuven*, 13,
B 1980, *Tervuren*, *Belgique*

et

*Université catholique de Louvain,*
*Groupe de Physico-Chimie minérale*
*et de Catalyse,*
*place Croix-du-Sud*, 1,
B 1348, *Louvain-la-Neuve*,
*Belgique*.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Effet inhibiteur de l'eau sur la photo-oxydation de l'heptanal.*
Note (*) de MM. **Jean-Claude André**, **Michel Bouchy** et **Jacques Lemaire**, transmise par M. Jean Barriol.

L'influence inhibitrice de l'eau sur la photo-oxydation de l'heptanal en phase liquide est interprétée par la formation de radicaux libres hydratés, moins réactifs que les radicaux libres porteurs de chaînes dans l'oxydation de l'heptanal.

Les alcools primaires et secondaires sont des inhibiteurs de la photo-oxydation radicalaire en chaînes longues de l'heptanal (1) où ils peuvent *a priori* jouer un double rôle :

– un rôle *chimique*, en réagissant avec les radicaux porteurs de chaînes de l'aldéhyde, conduisant à la formation de radicaux libres moins réactifs, qui disparaissent du milieu dans des processus de recombinaison radicalaires,

– un rôle *physique* par solvatation de la substance oxydable et des radicaux libres porteurs de chaînes, modifiant ainsi leur réactivité.

En revanche, si l'on photo-oxyde de l'heptanal en présence d'*eau*, qui ne peut réagir avec les radicaux libres porteurs de chaînes de l'oxydation de l'aldéhyde, on doit mettre en évidence un effet inhibiteur éventuel d'origine physique dû à la solvatation de l'aldéhyde ou des radicaux libres issus de celui-ci. Nous montrons qu'effectivement l'eau a un effet inhibiteur sur la photo-oxydation de l'heptanal (cf. *fig.* ); cependant, les effets observés peuvent avoir plusieurs origines :

– formation d'un hydrate entre l'eau et l'heptanal, diminuant la concentration d'heptanal libre et conduisant à la formation d'un inhibiteur éventuel de la photo-oxydation de l'aldéhyde,

– formation de liaisons hydrogène entre eau et heptanal d'une part, entre eau et radicaux libres porteurs de chaînes d'autre part.

Comme nous allons le montrer, nos résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés que si l'on suppose la solvatation des radicaux libres porteurs de chaînes de l'oxydation de l'heptanal, ce qui entraîne une diminution de leur réactivité.

1. Résultats expérimentaux. — Nos résultats expérimentaux indiquent que l'*eau* est un *inhibiteur* de la photo-oxydation de l'heptanal, résultat qualitatif en accord avec celui de Shimomura et Niwa (2).

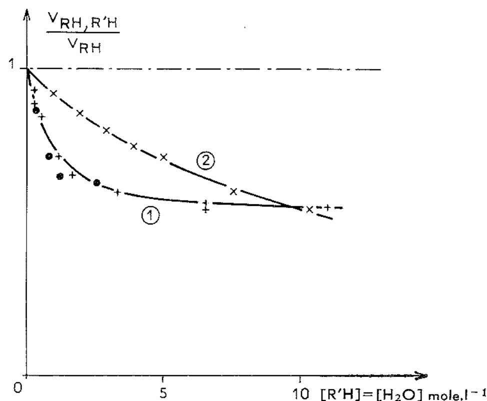
1.1. *Influence de la concentration en eau.* — $V_{RH}$ et $V_{RH,R'H}$ (5) représentent la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde (symbolisé par RH) pur ou en présence de $H_2O$ (symbolisé par R'H), toutes autres choses égales par ailleurs. Le solvant utilisé a été l'acide propionique ou l'acide heptanoïque. L'eau en effet n'est pas miscible à l'heptanal, ce qui oblige l'emploi d'un solvant mixte (on a vérifié préalablement que ces acides n'avaient aucun rôle sur la cinétique de photo-oxydation de l'aldéhyde).

La figure met clairement en évidence l'effet inhibiteur de l'eau sur la photo-oxydation de l'heptanal.

Par ailleurs, quand (R'H) augmente, on constate que $V_{RH,R'H}/V_{RH}$ tend vers une limite non nulle.

1.2. *Influence de l'intensité lumineuse absorbée* $I_a$. — L'heptanal est excité à 313 nm à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de type « basse pression » munie d'un filtre sélectionnant la longueur d'onde d'excitation. Par interposition de grilles de transmission T connue entre la lampe et le réacteur, on peut étudier l'influence de l'intensité lumineuse absorbée dans le réacteur sur la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde en présence d'eau. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

La présence d'eau ne modifie donc pas l'ordre 0,5 par rapport à l'intensité lumineuse absorbée $I_a$ (et donc par rapport à la vitesse d'amorçage des chaînes d'oxydation).

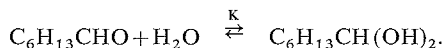



Influence de l'eau sur la photo-oxydation de l'heptanal.

(1) Résultats expérimentaux { (+) (RH) = 2,98 mole.l$^{-1}$; solvant : acide propionique. (●) (RH) = 6,7 mole.l$^{-1}$; solvant : acide heptanoïque.

(2) (×) Courbe calculée en faisant l'hypothèse que l'hydrate (*cf.* § 2.1) se comporte du point de vue cinétique comme le 1-hexanol.

2. Interprétation des résultats expérimentaux. — 2.1. *Rôle de l'hydrate.* — L'eau est susceptible de réagir chimiquement avec l'heptanal pour conduire à la formation d'un hydrate :



$$C_6H_{13}CHO + H_2O \overset{K}{\rightleftarrows} C_6H_{13}CH(OH)_2.$$

La spectrophotométrie ultraviolette permet d'estimer la valeur de la constante d'équilibre K, à la température ambiante, par mesure de l'influence de l'eau sur la densité optique de la bande $n\pi^*$ de l'heptanal (282 nm).

K déterminé par cette technique est estimé à 2 $10^{-2}$ mole$^{-1}$.l à 7°C.

L'influence de l'hydrate pourrait être double sur la photo-oxydation de l'heptanal :

— La présence d'hydrate modifie la concentration en aldéhyde libre et par suite peut être responsable d'une diminution de la vitesse d'oxydation. Or, dans nos conditions de mesure, $V_{RH}$ varie peu avec (RH) [4]. La présence d'hydrate n'entraîne donc pas d'effet « inhibiteur » important (pour une concentration de 10 mole.l$^{-1}$ d'eau, le taux d'inhibition calculé doit être inférieur à 15%).

– L'hydrate possède deux fonctions hydroxyle et peut se comporter dans l'oxydation comme un alcool primaire [le 1-hexanol par exemple, dont l'influence sur la cinétique d'oxydation de l'heptanal a déjà été étudiée ([1])]. Compte tenu de la valeur de K et de la connaissance de la courbe d'inhibition de l'oxydation de l'heptanal par le 1-hexanol, nous avons représenté sur la figure 1, une courbe calculée de $V_{RH,R'H}/V_{RH}$ en fonction de (R'H) en supposant que l'hydrate se comporte du point de vue cinétique comme un alcool. Cette figure montre clairement que nos résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés à l'aide de cette hypothèse.

D'ailleurs, s'il en était ainsi, l'ordre par rapport à l'intensité lumineuse absorbée (*cf.* tableau) ne devrait plus être égal à 0,5, mais être compris entre 0,5 et 1, selon la concentration d'inhibiteur (de l'ordre de 0,6 dans les conditions du tableau).

TABLEAU

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T | 0,33 | 0,48 | 0,78 | 1,00 |
| $T^{1/2}$ | 0,57 | 0,69 | 0,88 | 1,00 |
| $V_{RH,R'H}/(V_{RH,R'H})_0$(*) | 0,54 | 0,72 | 0,91 | 1,00 |

(*) $(V_{RH,R'H})_0$ correspond à la valeur de $V_{RH,R'H}$ mesurée en l'absence de grille atténuatrice (transmission 1,00).

*Conditions :* (R'H)/(RH) = 1,85; température : 7°C; pression d'oxygène surmontant le mélange eau aldéhyde en solvant acide propionique : 445 mmHg.

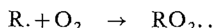
Enfin, le rôle de l'hydrate qui peut pratiquement être négligé a été encore minimisé en mélangeant l'eau et l'heptanal immediatement avant la mesure. Lorsque l'expérience commence, la concentration d'hydrate est alors pratiquement nulle.

2.2. *Rôle des liaisons hydrogène entre eau et heptanal.* – Les liaisons hydrogène entre eau et heptanal se manifestent, par exemple, par la variation de la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{max}$ de la transition $n\pi^*$ de l'aldéhyde.

Ainsi $\lambda_{max}$ = 297 nm dans le cyclohexane,
$\lambda_{max}$ = 282 nm dans l'eau.

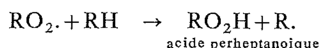
Un tel complexe par liaison hydrogène peut être responsable d'une diminution apparente de la réactivité des radicaux peroxy issus de l'aldéhyde ($C_6H_{13}CO_3$., symbolisés par $RO_2$.) vis-à-vis de l'heptanal par suite d'un encombrement stérique important.

Toutefois, dans les conditions où la concentration d'heptanal est importante (6,7 mole.$l^{-1}$), la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde seul est pratiquement indépendante de la concentration en aldéhyde ([4]), le processus difficile réglant la vitesse correspondant à la réaction du radical R. ($C_6H_{13}CO$.) avec l'oxygène, selon



$$R. + O_2 \rightarrow RO_2..$$

Dans ces conditions, une diminution de l'efficacité du processus rapide d'abstraction d'un atome d'hydrogène de l'aldéhyde (solvaté ou non) par le radical $RO_2$., selon



$$RO_2. + RH \rightarrow \underset{\text{acide perheptanoique}}{RO_2H} + R.$$

ne peut être responsable de l'effet inhibiteur observé.

2.3. *Rôle des liaisons hydrogène entre eau et radicaux libres porteurs de chaînes de l'oxydation de l'heptanal.* — Si maintenant on suppose que les radicaux R. ou $RO_2$. sont solvatés, il est possible d'interpréter qualitativement nos résultats expérimentaux : la solvation qui en résulte diminue la réactivité de ces radicaux vis-a-vis de $O_2$ et de RH et par suite favorise les processus de rupture des chaînes.

Les radicaux solvatés ne sont cependant pas complètement inactifs vis-à-vis de $O_2$ et de RH comme le montre l'existence d'une inhibition limite non nulle (*cf. fig.*) et l'influence de l'intensité lumineuse absorbée $I_a$ sur la vitesse d'oxydation de l'heptanal en présence d'eau.

L'eau apparaît être un inhibiteur physique de l'oxydation de l'heptanal. Le mécanisme de cette inhibition implique essentiellement la solvatation des radicaux porteurs de chaînes R. et $RO_2$. . Ces radicaux solvatés sont moins réactifs vis-à-vis, respectivement, de $O_2$ et de RH, ce qui favorise les processus de terminaison des chaînes d'oxydation et interprète donc qualitativement l'influence de l'eau dans l'oxydation de l'heptanal.

(*) Séance du 10 mars 1975.

(1) J.-C. André et J. Lemaire, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1396; J.-C. André, *Thèse de Doctorat d'État*, Nancy, 1971.

(2) K. Shimomura et H. Niwa, *J. Chem. Soc. Jap.*, 82, 1961, p. 1244 et 82, 1961, p. 1314.

(3) J.-C. André, F. Baronnet et J. Lemaire, *Rev. I. F. P.* (sous presse).

(4) J.-C. André, F. Baronnet, J. Lemaire et M. Niclause, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1177.

(5) On utilise ici la nomenclature proposée dans un article théorique de co-oxydation (3).

*Laboratoire de Chimie générale,*
*E. R. A. n°* 136 *du C. N. R. S.*,
1, *rue Grandville*,
54042 *Nancy Cedex*

et

*Laboratoire de Photochimie*
*Ensemble scientifique des Cézeaux*,
B. P. n° 45,
24, *avenue des Landais*,
63170 *Aubières*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Variations du potentiel de repos de l'électrode de magnésium en fonction du* pH : *solutions aqueuses concentrées d'acétate de potassium.* Note (*) de M. **Georges G. Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons mesuré le potentiel de repos de l'électrode de magnésium au contact de solutions AcOH, KOH, MgO de concentration ionique totale sensiblement constante (2 N) et nous avons comparé les résultats au diagramme théorique potentiel-pH. En milieux neutres et alcalins, les équilibres observés mettent en jeu le dihydrure $MgH_2$, tandis que, en milieu acide, il apparait un potentiel mixte entre la dissolution du métal et le dégagement d'hydrogène.

Nous avons confronté le diagramme thermodynamique potentiel-pH que nous avons établi théoriquement ([1]) avec les résultats expérimentaux obtenus en utilisant des électrolytes pour lesquels il n'y a pas à redouter de réactions électrochimiques secondaires. Nous avons choisi les mélanges constitués par l'acide acétique et la potasse qui permettent d'obtenir des solutions dont le pH varie de 2 à 14 environ. La concentration en ions magnésium dans ces solutions était normale pour les solutions acides et saturées pour les solutions alcalines.

A la suite d'essais nous ayant montré que dans les solutions d'acétate de potassium diluées, le potentiel était relativement instable, et que sa valeur restait sensiblement constante et égale à celle observée en milieu potasse concentrée saturée en MgO ([2]), nous avons été conduit à effectuer nos mesures avec des solutions dont la concentration totale en électrolyte est de l'ordre de 2 N. Ces solutions semblent beaucoup moins sensibles à la présence de traces d'oxygène que les solutions plus diluées, et des résultats reproductibles ont pu être obtenus jusqu'à des pH de l'ordre de 12. Dans ces conditions les mesures de potentiel font apparaître trois domaines dans le diagramme expérimental potentiel-pH.

Pour des pH supérieurs à 12, nous avons obtenu des résultats présentant une dispersion importante, de $-1,2$ à $-1,8$ V/E.H.N. Ces résultats, analogues à ceux obtenus en faisant varier la pression partielle d'oxygène ([3]), nous amène à considérer que dans ces solutions l'influence des traces d'oxygène, que nous ne pouvons actuellement pas réguler pour des valeurs inférieures à $10^{-5}$ atm, est encore importante. Les résultats obtenus précédemment pour des solutions de potasse saturée en MgO ([2]) se situent à l'intérieur de cette gamme de dispersion.

Dans les autres domaines de pH nous observons des résultats tels que nous pouvions les prévoir à partir du diagramme théorique.

En milieu acide nous observons la dissolution du métal simultanément au dégagement d'hydrogène gazeux. Le potentiel est instable mais se situe en général entre des valeurs de $-1,5$ à $-1,8$ V/E.H.N. Il peut être interprété comme un potentiel mixte entre les deux réactions.



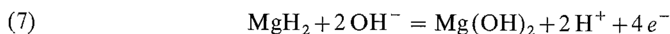
(*a*) $$2\,H^{+}+2\,e^{-} \rightarrow H_2,$$



(1) $$Mg \rightarrow Mg^{+2}+2\,e^{-}.$$

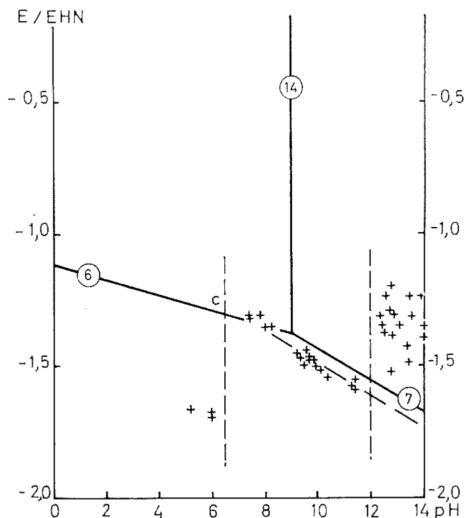
Il est à noter que pour de très fortes concentrations en acide acétique, nous obtenons une passivité du métal et l'absence de dégagement d'hydrogène. Les solutions correspondent à celles pour lesquelles les propriétés acide ([4]) et de conductivité électrique correspondent à ce que nous avons appelé dans un travail précédent les solutions acétiques ([5]).

En milieux neutres ou moyennement alcalins, pour des pH compris entre 6 ou 7 et 12, les potentiels varient linéairement avec le pH et nous obtenons une valeur $d\,E/d\,pH$ sensiblement égale à $-60$ mV. Les valeurs absolues du potentiel de repos peuvent être comparées avec celles calculées pour la réaction d'équilibre :



$$MgH_2 + 2\,OH^- = Mg(OH)_2 + 2\,H^+ + 4\,e^- \qquad (7)$$

et le parallélisme des variations observées pour ces deux valeurs permet de considérer que les équilibres observés sont ceux existant entre le dihydrure et le dihydroxyde. La différence de potentiel observée entre les deux courbes, de l'ordre de 60 à 70 mV, peut s'expliquer




par la présence d'un coefficient d'activité nettement inférieur à l'unité. La valeur, de l'ordre de 0,1, est tout à fait possible dans des solutions électrolytiques très concentrées (2 N).

En milieu faiblement acide nous pourrons observer l'équilibre :



$$MgH_2 = Mg^{+2} + 2\,H^+ + 4\,e^-. \qquad (6)$$

Ainsi que nous l'avons montré théoriquement ([1]), la possibilité d'observation de ces équilibres est conditionnée par l'existence d'une surtension de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'électrode, $\eta\,H_2$, dans les conditions de l'expérience telle que

$$\eta\,H_2 > E_a - E_{7\,(6)};$$

$E_a$ et $E_{7\,(6)}$ étant respectivement les potentiels correspondant aux équilibres (*a*) et (7) [ou (6)]. Il semble que cette condition soit satisfaite pour les solutions neutres et alcalines, ainsi que pour les solutions acétiques. Par contre, pour les solutions acides nous avons :

$$\eta\,H_2 < E_a - E_6$$

et dans ce cas il n'y a pas d'équilibre stable.

Cette surtension se produit vraisemblablement, non sur le métal Mg, mais sur l'hydrure $MgH_2$ qui recouvre l'électrode. Il est probable qu'en milieu acétique ce composé n'est pas stable et que, de ce fait le métal non recouvert d'hydrure ne peut être le siège d'équilibre, $\eta\ H_2$ sur le métal étant très faible.

La transition entre les deux comportements, correspondant à

$$\eta\, H_2 = E_a - E_6$$

s'effectue au point C pour lequel nous observons, ainsi qu'il avait été prévu théoriquement ([1]), une modification rapide de la valeur du potentiel de repos de l'électrode.

Nous pouvons conclure, des mesures de potentiel de repos de l'électrode de magnésium en fonction du pH que, en milieux neutres ou alcalins, nous observons des équilibres mettant en jeu le dihydrure $MgH_2$ tandis que, en solution acide, ce composé n'est pas stable, et nous observons un potentiel mixte entre la dissolution du métal et le dégagement de l'hydrogène.

(*) Séance du 24 mars 1975.

([1]) G. Perrault, *J. Electroanal. Chem.*, 51, 1974, p. 107.
([2]) G. Perrault, *Comptes rendus*, 276, série C, 1974, p. 1437.
([3]) G. Perrault, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1157.
([4]) G. Perrault, *Electrochimica Acta*, 5, 1961, p. 13; *Thèse* 3e *cycle*, Strasbourg, juillet 1960.
([5]) G. Perrault, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3049; *Doctorat ès-Sciences*, Strasbourg, mai 1964.

*Laboratoire d'Électrochimie de Bellevue,*
*C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (backflushing) et programmation de la pression du gaz durant l'inversion.* Note (*) de MM. **Bernard Devallez**, **Kélifa Abdeddaim**, **Robert Granger** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le couplage de la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (backflushing) avec la programmation de la pression du gaz peut être intéressant. Dans notre méthode, la programmation de la pression du gaz est linéaire, et elle démarre à l'instant où à lieu l'inversion du sens du gaz.

La méthode présente les avantages de la chromatographie avec inversion, puisqu'elle permet d'éluer les solutés peu volatils à basse température. De plus, elle permet un resserrement des pics des solutés qui ont subi l'inversion, plus important qu'avec la méthode classique avec inversion.

La chromatographie en phase gazeuse avec inversion du sens du gaz vecteur (backflushing) [(1), (2)] et la chromatographie avec programmation linéaire de la pression du gaz (3), sont deux méthodes bien connues. Nous nous proposons de réaliser un couplage intéressant de ces deux méthodes. Ainsi, durant le sens direct du sens du gaz vecteur, la chromatographie est réalisée de façon classique, c'est-à-dire avec une propagation du gaz vecteur en régime stationnaire avec une pression d'entrée du gaz constante. A l'instant où a lieu l'inversion du sens du gaz vecteur, la pression du gaz vecteur à la nouvelle entrée de la colonne est programmée avec une vitesse de croissance constante.

Les hypothèses suivantes sont formulées :

— le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait et sa vitesse linéaire est définie par la relation de Darcy en régime stationnaire;

— la pression du gaz vecteur croît de façon linéaire avec le temps, au cours de l'inversion;

— le temps nécessaire à la réalisation de l'inversion est considéré comme très petit (4).

CHROMATOGRAPHIE DURANT LE SENS DIRECT DU GAZ. — Le temps $t_{bf}$ durant lequel le soluté de facteur de rétention $R_f$ parcourt en sens direct la portion de colonne $x$ est défini par la relation (1) :

$$t_{bf} = \frac{2\,L}{3\,R_f\,U_s\,P_s} \cdot \frac{P_e^3 - P_x^3}{P_e^2 - P_s^2}, \tag{1}$$

en appelant $P_e$ $P_s$ et $P_x$ la valeur de la pression du gaz vecteur respectivement, à l'entrée à la sortie et à l'abscisse $x$ de la colonne; $U_s$ la vitesse linéaire de propagation du gaz à la sortie de la colonne de longueur L.

La valeur de la pression à l'abscisse $x$ est définie par la relation classique (2) :

$$P_x = \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{1/2}. \tag{2}$$

Ainsi, au temps $t_{bf}$, le soluté de facteur de rétention $R_f$ est situé à l'abscisse $x$.

CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION EN CHROMATOGRAPHIE CLASSIQUE. — Au temps $t_{bf}$, le sens du gaz vecteur est inversé. Le soluté va parcourir l'abscisse $x$ en sens inverse, et la pression du gaz vecteur à la nouvelle entrée de la colonne est maintenue égale à $P_e$. Le temps nécessaire au soluté pour pacourir cette abscisse $x$, soit $t'_r$ est égal à [2] :

$$(3) \qquad t'_r = \frac{2\,L}{3\,R_f\,U_s\,P_s}\;\frac{P^3_{L-x}-P^3_s}{P^2_e-P^2_s},$$

en appelant $P_{L-x}$ la valeur de la pression du gaz à l'endroit où se trouve le soluté au temps $t_{bf}$, c'est-à-dire à l'abscisse $x$ durant le sens direct, et à l'abscisse $L-x$ durant le sens inverse.

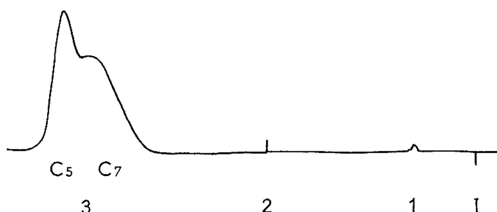



Fig. 1. — Chromatogramme avec l'inversion classique :
I, injection; 1, air; 2, inversion, $t_{bf}$; C 5, pentane; C 7, heptane.

La pression $P_{L-x}$ est définie par la relation (4) [2] :

$$(4) \qquad P_{L-x} = \left[P^2_s + \frac{x}{L}(P^2_e - P^2_s)\right]^{1/2}.$$

CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION ET AVEC PROGRAMMATION DE LA PRESSION DU GAZ. — Au temps $t_{bf}$, le sens du gaz vecteur est inversé, et la programmation linéaire de la pression est alors déclenchée. Soit $t''_r$ le temps nécessaire au soluté de facteur de rétention $R_f$ pour parcourir l'abscisse $x$ en sens inverse et sortir de la colonne.

Nous avons présenté précedemment [5] une méthode de calcul permettant de déterminer le temps de rétention d'un soluté élué avec la chromatographie avec programmation de la pression du gaz vecteur, et nous n'en rappellerons pas les calculs assez complexes. Les valeurs des temps $t''_r$ ont été déterminées à l'aide des normogrammes publiés [5] construits à partir de la relation empirique trouvée :

$$(5) \qquad t''_r = b^{-0,104}\left(\frac{\eta\,.\,L^2}{K\,.\,R_f}\right)^{0,747}(P_e - P_s)^{-0,49},$$

en appelant $\eta$ la viscosité dynamique du gaz et K la perméabilité de la colonne.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Chromatographe « Perkin-Elmer » F 7 équipé du système d'inversion du gaz, et du programmateur de pression.

Colonne : longueur 2 m, diamètre intérieur 4 mm.

Support : « gas chrom » R, solvant : squalane à 4 %.

Température : 20°C.

Gaz : hydrogène à $P_e = 2$ atm, $b = 6{,}66.10^{-3}$ atm.s$^{-1}$.

Solutés : *n*-pentane et *n*-heptane.

Temps d'inversion $t_{bf} = 228$ s.

Résultats expérimentaux. — Nous avons reproduit deux chromatogrammes : le premier représente la courbe d'élution du mélange de solutés *n*-pentane et *n*-heptane réalisée avec l'inversion du sens du gaz vecteur classique (*fig.* 1). Le deuxième représente la courbe d'élution des mêmes solutés obtenue avec notre méthode, c'est-à-dire avec l'inversion et la programmation de la pression du gaz déclenchée dès le temps d'inversion $t_{bf}$ (*fig.* 2).




Fig. 2 — Chromatogramme avec l'inversion et la programmation de pression : I, injection; 1, air; 2, inversion et démarrage de la programmation à $t_{bf}$; C 5, pentane; C 7, heptane; $b = 6{,}66.10^{-3}$atm.s$^{-1}$.

Nous constatons deux faits essentiels : d'une part, évidemment la programmation de la pression permet de réduire sensiblement le temps de rétention des solutés, puisque le gain atteint 70 s. D'autre part, notre méthode permet d'affiner chaque pic et aussi de resserrer les deux pics l'un contre l'autre.

Ces faits sont précisés par les valeurs du tableau.

Tableau

| Méthode | Soluté | $t_{bf}$ (s) | $t'_r$ | $t''_r$ | $n$ | F. R. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Inversion classique........ | C 7 | 228 | 194 | – | 220 | 0,26 |
| | C 5 | 228 | 221 | – | 1 150 | |
| Notre méthode........... | C 7 | 228 | – | 137 | 450 | 0,18 |
| | C 5 | 228 | – | 149 | 1 900 | |

Ainsi, nous pouvons déterminer les différences obtenues entre la méthode avec inversion classique et notre méthode. Les pics des solutés élués avec notre méthode sont plus fins, et le nombre de plateaux théoriques qui leur correspond est presque égal au double du nombre correspondant obtenu avec la méthode classique. Le resserrement des pics permis par notre méthode est bien plus net et il peut être chiffré par la valeur du facteur de rétention F. R. déterminé par la relation :

(6) $$\text{F. R.} = 2\frac{t_{r5}-t_{r7}}{W_5+W_7},$$

en appelant $t_{r5}$ et $t_{r7}$ les temps de rétention du pentane et de l'heptane et $W_5$ et $W_7$ la largeur à la base correspondant à ces pics.

Ce resserrement des pics est un avantage lorsque l'on souhaite analyser de façon globale les solutés élués avec la chromatographie avec inversion.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) R. Villalobos, R. O. Brace et J. Johns, *Int. Symp. Gas Chromatography*, 2nd, Academic Press, New York, juin 1959.

(2) J. M. Vergnaud, E. Degeorges et J. Normand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1904.

(3) L. Mazor et J. Takacs, *J. of Chromatography*, 36, 1968, p. 18.

(4) B. Devallez, G. Cognet et J. M. Vergnaud, *J. of Chromatography* (en impression).

(5) B. Devallez, R. Collomb, R. Granger et J. M. Vergnaud, *J. of Chromatography*, 96, 1974, p. 15.

*U. E. R. de Sciences,*
*Université de Saint-Étienne,*
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Accroissement de ductilité par pénétration de gallium à* 50°C *dans le cas de l'aluminium fortement laminé.* Note (*) de MM. **Surendar K. Marya** et **Gérard Wyon**, présentée par M. Georges Chaudron.

La pénétration intergranulaire du gallium liquide dans l'aluminium est importante entre 30 et 125°C ([1]) et la diffusion volumique ne devient prépondérante qu'à partir de 200°C [([2]), ([3])]. Corrélativement la fragilisation intergranulaire existe entre 30 et 125°C, la réapparition de la ductilité n'étant acquise qu'à partir de 200°C ([3]). La présente étude, relative à la pénétration du gallium dans l'aluminium fortement laminé, montre que, dans certaines conditions, la fragilisation intergranulaire peut être transitoire et qu'il est possible d'obtenir, par maintien à 50°C, une importante amélioration de la ductilité par rapport à celle de l'état laminé initial.

La diffusion volumique du gallium dans l'aluminium étant très faible à 50°C ([4]), la pénétration du gallium se fait essentiellement au niveau des joints de grains. Pour accroître la pénétration du gallium liquide nous avons donc diminué la taille des cristaux par laminage à la température ambiante d'un aluminium contenant $300.10^{-6}$ de fer. Cette impureté élève la température de recristallisation et limite la dimension des cristaux ([5]).

TABLEAU

| Teneur en gallium (%) | Temps de séjour à 50°C (h) | Caractéristiques mécaniques en traction à 50°C $\sigma_{0,2}$ (hbar) | $\sigma_R$ (hbar) | Allongement total (%) | Remarques |
|---|---|---|---|---|---|
| | *État obtenu par laminage croisé de* 85 % | | | | |
| 0 | 50 | 8,9 | 9,7 | 10 ± 2 | |
| 0,1 | 4 | – | 6,0 | – | Fragile |
| | 15 | 7,3 | 9,7 | 20 ± 2 | Ductile |
| | 50 | 9,1 | 10,0 | 10 ± 2 | » |
| 0,3 | 4 | – | 4,2 | – | Fragile |
| | 15 | 6,6 | 11,0 | 35 ± 2 | Ductile |
| | 50 | 8,2 | 11,3 | 35 ± 2 | » |
| 0,6 | 15 | – | 2,7 | – | Fragile |
| | 25 | – | 3,2 | – | » |
| | 50 | 7,3 | 11,6 | 40 ± 5 | Ductile |
| 1 | 15 | – | 2,0 | – | Fragile |
| | 25 | – | 2,2 | – | » |
| | 50 | 4,7 | 11,0 | 45 ± 5 | Ductile |
| | 375 | 8,8 | 10,6 | 25 ± 5 | » |
| | *État obtenu par laminage croisé de* 85 % *et recuit pendant* 2 h *à* 300°C | | | | |
| 0 | – | 3,0 | 7,5 | 40 ± 5 | Ductile |
| 0,1 | 150 | – | 1,5 | – | Fragile |

A partir de barreaux filés à la presse, ayant des cristaux de 20 à 30 μm, nous avons élaboré des tôles de 1,5 mm d'épaisseur par un laminage de 85 % sans recuit intermédiaire. Les propriétés mécaniques ultérieures, la taille et la morphologie des grains dépendent des conditions de laminage et notamment du taux de laminage par passe ([6]). Les échantillons ont donc été laminés par passes de 1 à 1,5 %, croisées à 90°, et inclinées à 45° sur

la direction du filage initial. Des éprouvettes de traction de 19×3×1,5 mm sont alors estampées parallèlement à la direction du filage. Après un décapage chimique ou un polissage électrolytique, le gallium liquide est déposé sur une des faces des éprouvettes, la quantité de gallium, mesurée par pesée différentielle, étant comprise entre 0,1 et 1 % de la masse de l'aluminium. Après ce dépôt, les éprouvettes séjournent à 50°C durant des temps variables, puis sont tractionnées à la vitesse de 2 % par minute (la pénétration totale du gallium superficiel est toujours effective avant la traction).

Les résultats obtenus (*cf.* tableau), montrent d'une part le rôle de la teneur en gallium et du temps de maintien à 50°C sur les propriétés mécaniques en traction, d'autre part l'influence de l'état initial de cristallisation avant la pénétration du gallium.



Fig. 1

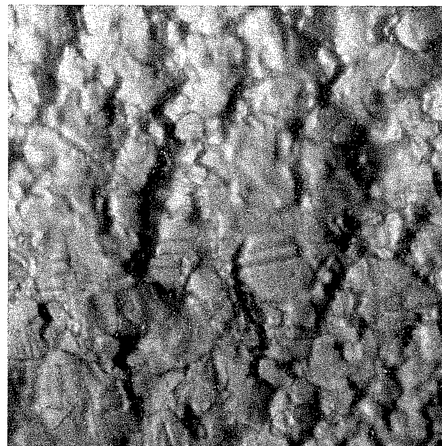


Fig. 2

Fig. 1. — Microscopie électronique en fond noir montrant les petits cristaux et les parois de dislocations (état laminé de 85 %). (×10 000.)

Fig. 2. — Aspect micrographique après une traction de 40 % à 50°C d'une éprouvette contenant 1 % de gallium, maintenue pendant 50 h à 50°C. Le déplacement relatif des cristaux est montré par le déplacement de fines stries tracées sur la surface avant traction. Noter la présence de fins cristaux entourant des plus gros. (×1 200.)

*En ce qui concerne la disparition de la fragilisation*, le temps nécessaire est trouvé d'autant plus long que la teneur en gallium est plus élevée (environ 15 h pour 0,3 % et 50 h pour 1 % de gallium).

*La limite élastique*, dans les états non fragiles, est d'autant plus importante que la teneur en gallium est faible et, pour une teneur donnée, elle augmente quand le temps de maintien à 50°C est prolongé.

*En ce qui concerne la ductilité*, celle-ci croît avec la teneur en gallium. Par ailleurs la ductilité diminue quand le temps de maintien à 50°C est prolongé ($\Delta l/l_0$ diminue au-delà de 25 h à 50°C pour 0,1 % de gallium et au-delà de 150 h pour 1 % de gallium).

*Quant à l'influence de l'état de cristallisation initiale*, on peut dire que des cristaux de 3 à 4 mm, obtenus par un recuit de 2 h à 300°C sur l'état laminé de 85 %, donnent des échantillons fragiles avec 0,1 % de gallium même après 150 h de maintien à 50°C. Il convient

de signaler que l'état recristallisé à 300°C, sans pénétration de gallium, possède une ductilité comparable à celle de l'état laminé renfermant 1 % de gallium et maintenu 50 h à 50°C; les valeurs de la limite élastique et de la charge de rupture sont cependant nettement moins élevées pour l'état recristallisé à 300°C ($\sigma_{0,2}$ = 3 hb au lieu de 4,7 hb).

La caractérisation de l'état obtenu après le laminage croisé de 85 % a été faite par l'étude de la texture, par des examens au microscope optique et sur des lames minces observées au microscope électronique. Cette étude a révélé :

– Une absence de texture importante (figures de pôles inverses);

– L'existence de cristaux équiaxes de 10 à 12 µm, généralement entourés de très fins cristaux ayant de 3 à 5 µm. La détection des joints de grains, difficile au microscope optique a pu être réalisée, après la pénétration complète du gallium à 50°C, en utilisant une méthode d'attaque électrochimique ([7]);

– La présence de domaines cristallins de 3 à 7 µm et l'existence de parois de dislocations, qui sont bien visibles sur les lames minces (*fig.* 1).

Les processus de déformation des éprouvettes non fragiles chargées en gallium ont été mis en évidence par la microscopie optique. On constate l'existence de lignes de glissement dans les plus gros cristaux, mais la déformation est essentiellement accommodée par un important déplacement relatif des cristaux au niveau des joints (*fig.* 2). L'importance possible de ce déplacement augmente avec la teneur en gallium et peut être associée à la forte ductilité constatée.

D'après l'ensemble de ces résultats, il semble que la pénétration du gallium dans l'aluminium à 50°C s'effectue en deux étapes :

– D'abord sous forme d'un film liquide riche en gallium au niveau des joints (stade de fragilisation) ([8]);

– Ensuite, si la quantité de gallium par unité de surface de joints est assez faible (donc les joints très nombreux), la diffusion volumique du gallium à partir des joints élimine le film liquide et le transforme en une couche de *solution solide* riche en gallium donc à bas point de fusion.

Avec cette hypothèse la suppression complète du film liquide intergranulaire fragilisant, donc la réapparition de la ductilité, doit être observée après des temps de maintien à 50°C d'autant plus longs que la teneur en gallium est plus élevée. C'est effectivement ce qui est constaté. La diminution de la ductilité après des temps prolongés à 50°C correspond alors à la diminution de la teneur en gallium de la solution solide intergranulaire par homogénéisation progressive et diffusion du gallium vers le cœur des cristaux.

Cependant le rôle exact du gallium, et notamment son aptitude à favoriser le déplacement relatif des cristaux, demande à être précisé par des essais sur des échantillons plus chargés en gallium et par des études au microscope électronique d'échantillons ductiles chargés en gallium.

(*) Séance du 17 mars 1975.

([1]) C. Roques-Carmes, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 67, 1970, p. 367.
([2]) S. K. Marya et G. Wyon, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1089.
([3]) L. Peeters, *Thèse*, Paris XI, 1971.
([4]) N. L. Peterson et P. Rothman, *Phys. Rev.*, B 1-8, 1970, p. 3264.
([5]) C. Rzepski et J. Montuelle, 7e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, juin 1963, p. 17.

(6) A. Hameg, S. K. Marya et G. Wyon, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 867.
(7) Bain : 20 % acide perchlorique, 80 % alcool éthylique et une tension de 19 V.
(8) C. E. Elbaum, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 476.

*Laboratoire de Métallurgie,*
*École des Mines de Paris,*
60, *boulevard Saint-Michel,*
75272 *Paris Cedex* 06.

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'effet des atomes étrangers mobiles sur une limite d'écoulement. Modèle.* Note (*) de M. **Philippe Aubrun**, présentée par M. Paul Bastien.

Nous rendons compte de cet effet en développant la notion d'interactions qui s'exercent ici entre des dislocations en mouvement et des atomes d'impureté, notion qu'avaient décrite J. W. Cahn et Lücke et Stüwe à propos d'un autre phénomène. Ce modèle représente bien la réalité et explique la présence de maximum dans les courbes décrivant les variations d'une limite d'écoulement avec la température.

Ainsi que nous l'avons déjà remarqué ([1]), la théorie à base mathématique de J. W. Cahn ([2]) et de Lücke et Stüwe ([3]) n'a rien de spécifique de la recristallisation, domaine pour lequel elle a été bâtie et où nous l'avons éprouvée récemment ([4]). En effet, elle repose sur les interactions I qui s'exercent entre un joint de grain en mouvement à la vitesse $v$ sous l'effet d'une force motrice F à la température θ, et des atomes d'impureté dont le coefficient de diffusion est D et dont l'absorption modifie la concentration globale $c$ sur une épaisseur $a$ comptée à partir du joint. Or rien dans cette théorie n'est propre à une recristallisation au point que l'on peut formellement remplacer le concept de « joint de grain » par celui, plus général, de « discontinuité ». Après avoir montré le bien-fondé de cette généralisation dans le cas de la décomposition de l'austénite par des processus de diffusion ([1]), nous abordons ici celui des interactions entre dislocations et atomes étrangers mobiles au cours d'une mise en forme.

Le modèle que nous allons bâtir, puis confronter à la réalité reprend simplement les éléments de la théorie de Cahn et de Lücke et Stüwe telle qu'elle ressort de publications originelles [([2]), ([3])] et des prolongements que nous lui avons donnés ([4]). Dans cette Note, nous supposerons constante la teneur $c$ en atomes étrangers.

1. MODÈLE. — Considérons donc des atomes étrangers caractérisés par leur coefficient de diffusion D à la température θ : ils exercent une force d'interaction I sur des dislocations se déplaçant à la vitesse moyenne $v$. Ces atomes s'adsorbent sur les dislocations et leur concentration globale $c$ s'en trouve altérée sur une distance $a$ à partir de la dislocation. D'après [([2]), ([3])], I est fonction de θ, $v$, $a$ et D (*fig.* 1) et aussi de $c$, supposé ici constant : la force d'interaction, faible quand la vitesse des dislocations est basse ou élevée par rapport à celle des atomes, passe par un maximum accusé quand cette vitesse est proche de la vitesse de diffusion des atomes étrangers (point A) ; une élévation de la température θ déprime le niveau de l'interaction. Si nous représentons I en fonction de $v$ seul, en prenant pour $a$ une fonction exponentielle de θ avec une énergie d'activation inférieure à celle de D de sorte que $a/D$ soit une fonction décroissante de θ où se manifeste l'influence prépondérante de D, nous obtenons les courbes de la figure 2.

La force motrice F assurant le déplacement des dislocations a deux effets. Le premier, par sa composante F′, est de vaincre les forces de frottement de réseau qui s'opposent au mouvement des dislocations dans un cristal parfait de métal pur.

D'une façon classique, nous prendrons F′ proportionnelle à $v$ et fonction exponentielle de la température absolue Θ, telle que F′ diminue quand on élève Θ :

$$F' = kv \exp\left(+\frac{\alpha}{k\Theta}\right).$$

Le second effet est de surpasser la force d'interaction I (*fig.* 2). Nous construisons graphiquement la force F = F′ + I, d'où les courbes de la figure 3, qui admettent les droites traduisant F′ comme asymptotes. Ces courbes appellent deux remarques. La première concerne les conditions d'interaction maximales à une température donnée ; alors qu'elles étaient aux sommets des courbes de la figure 2, elles sont maintenant aux points A de la figure 3, points où la tangente à la courbe est parallèle à l'asymptote. La deuxième a trait aux branches de courbe à pente négative ; elles correspondent à une instabilité puisqu'elles dénotent une accélération des dislocations malgré une force motrice en baisse, comme le remarquaient déjà les auteurs de la théorie [(2), (3)] que nous adaptons.

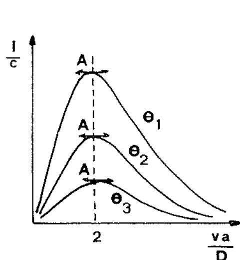


Fig. 1. — $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$

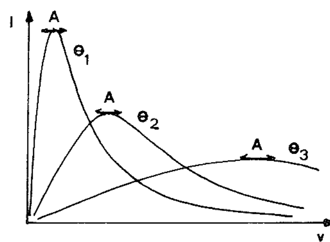


Fig. 2. — $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$

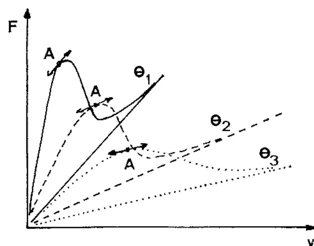


Fig. 3. — $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$

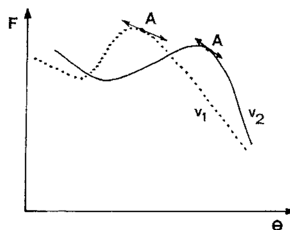


Fig. 4. — $v_1 < v_2$

Il nous est facile de transformer les courbes de la figure 3 en intervertissant les variables qui sont en abscisse et en paramètre : nous obtenons la figure 4 en coordonnés F, θ avec $v$ en paramètre. Cette figure 4, quant à elle, appelle trois remarques. La première est que le maximum et le minimum d'une courbe F, θ sont le maximum et le minimum de deux des courbes F, $v$ (*fig.* 3). La seconde indique que le point A d'interaction I maximal est maintenant à une température θ un peu plus élevée que celle du maximum, approximativement au point de tangence de chaque courbe avec la pente qu'elle a aux basses températures. La troisième remarque a trait aux conditions de l'instabilité décrite à propos de la figure 3 : elles se retrouvent sur les portions de courbe à pente positive de la figure 4.

Reprenons les familles de courbes F, $v$ et F, $\theta$ dans une représentation tridimensionnelle unique (*fig.* 5) : on peut y mettre en évidence une vallée et une ligne de crête. A « droite » de la vallée, c'est-à-dire aux vitesses élevées et aux températures basses, l'interaction I est très faible. Elle est également très faible tout à fait à « gauche » de la ligne de crête, pour des vitesses basses et des températures élevées. Les conditions d'interaction maximales sont sur une courbe située légèrement à « gauche » de la ligne de crête et allant dans le même sens qu'elle. La zone d'instabilité est délimitée par la vallée et par la ligne de crête : en un point de cette zone, une vitesse $v_0$ se décompose en deux vitesses $v_1$ et $v_2$ stables toutes les deux.

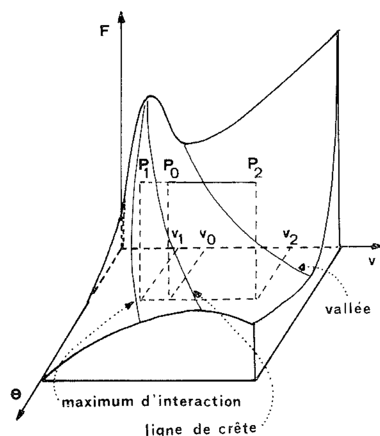



Fig. 5

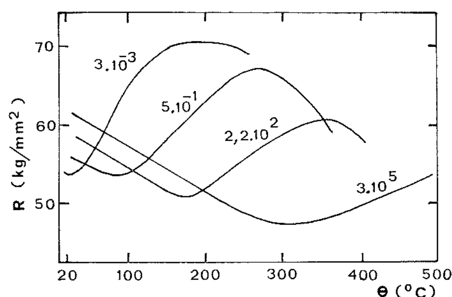



Fig. 6

Fig. 5. — Les points $P_0$, $P_1$ et $P_2$ sont sur la surface.

Fig. 6. — La vitesse de déplacement des mors, dont on pourrait déduire la vitesse de déformation, est portée en paramètre des courbes et est exprimée en millimètres par minute. D'après (7).

2. Validité du modèle. — Aux paramètres $v$ et F de notre modèle correspondent, dans la réalité, une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ et une limite d'écoulement $\sigma$ relative à une déformation donnée (et, par extension, la charge à rupture). La relation bien connue $\dot{\varepsilon} = bNv$ (où $b$ est le module du vecteur de Burgers et N la densité de dislocations) n'établit un lien défini entre $\dot{\varepsilon}$ et $v$ que si la densité N reste constante ou varie peu au cours d'une série de mesures. Puisque l'examen de la littérature montre que N varie de moins d'un ordre de grandeur pendant un essai de traction (5) ou accuse des variations plus faibles encore dans l'évolution d'une limite d'écoulement donnée avec la température [(5), (6)], nous sommes en droit de considérer les vitesses $\dot{\varepsilon}$ et $v$ comme proportionnelles.

Rien dans notre modèle ne préjuge de la nature du matériau auquel il peut s'appliquer, qu'il s'agisse de métaux, de réfractaires ou autres. Cependant, pour plus de facilité, nous ne l'avons confronté qu'avec des résultats expérimentaux obtenus dans le domaine des aciers doux (7) car ceux-ci, reproduits à la figure 6, nous ont paru fort complets. On remarque que l'élévation de $\dot{\varepsilon}$ déplace les courbes

liant la charge à la rupture à la température de traction vers le bas et la droite du diagramme et que chaque courbe coupe en deux points une autre courbe de la famille. Or, les courbes théoriques de la figure 4 sont en tous points analogues aux courbes expérimentales de la figure 6.

La comparaison des courbes des figures 4 et 6 prouve que notre modèle rend bien compte de la réalité expérimentale. De là, deux conséquences. La première est que la densité de dislocations N est à peu près constante le long des courbes de la figure 6. On peut même évaluer N à partir des coordonnées $\dot{\varepsilon}$ et $\theta$ d'un point A (*fig.* 4) où l'interaction est la plus forte, et de la nature des atomes étrangers : en effet, au point A, les dislocations et les atomes ont la même vitesse, d'où $v$ ; la relation donnée plus haut fournit N. Inversement, la connaissance de N et des coordonnées $\dot{\varepsilon}$ et $\theta$ de plusieurs points A conduit à un indice sur la nature des atomes étrangers, qui est l'énergie d'activation pour la diffusion de ces atomes. La deuxième conséquence est que tout maximum analogue à ceux de la figure 6 et relevé sur une courbe liant une limite d'écoulement à la température traduit des interactions entre des dislocations en mouvement et des atomes étrangers.

3. DISCUSSION. — La confrontation entre notre modèle et l'expérience met en lumière l'importance des interactions qui s'exercent entre les dislocations en mouvement et des atomes étrangers mobiles. Il faut bien reconnaître que cette notion d'interaction n'est pas nouvelle puisqu'on la trouve exprimée à la fin des années 40 par Nabarro ([8]) et par Cottrell et Bilby ([9]). Mais, pratiquement toutes les théories publiées reposent sur des ancrages et des désancrages consécutifs, ceux-ci affectant l'ensemble des dislocations ou seulement une proportion variable avec la température et la vitesse de déformation ([10]). A l'opposé de cela, notre modèle suppose que les dislocations sont toutes mobiles mais qu'elles se heurtent à une résistance opposée par les atomes étrangers et variable avec la température et la vitesse des dislocations. Nous fournissons ainsi une explication simple des maximums que l'on observe sur les courbes limite d'écoulement-température des matériaux impurs.

Nous comptons appliquer notre modèle à l'explication du phénomène de Portevin-Le Chatelier et à l'évaluation de la teneur en atomes étrangers par un essai mécanique.

(*) Séance du 10 mars 1975.

(1) Ph. AUBRUN, *Comptes rendus*, 278, Série C, 1974, p. 397.
(2) J. W. CAHN, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 789.
(3) K. LÜCKE et H. P. STÜWE, *in* : Recovery and Recrystallization in Metals, Interscience publ., New York, 1963, p. 171.
(4) Ph. AUBRUN et P. ROCQUET, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 70, 1973, p. 261 et 569 ; 71, 1974, p. 1.
(5) B. J. BRINDLEY et J. T. BARNBY, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 1765 ; S. TAIRA et M. FUJINO, *Mech. Behav. Mater.*, *Proc.* 1st *Int. Conf.*, 1971, p. 117.
(6) A. S. KEH et W. C. LESLIE, *in* : Mater. Sc. Res. I. Proc. Res. Conf. Struct. Prop. Eng. Mat., Raleigh, N. C., 1962, Plenum Press, New York, 1963, p. 208.
(7) M. GRUMBACH et G. SANZ, *Circulaire d'Informations Techniques du CDS*, 27, 1970, p. 1285.
(8) F. R. N. NABARRO, *in* : Report on Conference on Strenght of Solids, H. H. Wills Laboratory Bristol, Physical Soc., Londres, 1948, p. 38.
(9) A. H. COTTRELL et B. A. BILBY, *Proc. Phys. Soc.*, A 62, 1949, p. 49.
(10) Voir, par exemple : T. REE et H. EYRING, *Rheology*, Academic Press, New York, 2, chap. III, 1958.

*Direction des Recherches,*
*Société Lorraine de Laminage Continu (SOLLAC),*
B. P. n° 11, 57190 *Florange.*

MÉTALLURGIE. — *Détermination du pouvoir alphagène d'un élément dans un acier inoxydable par la méthode des couples de diffusion; application à l'aluminium.* Note (*) de MM. **Daniel Marchive**, **Daniel Treheux** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action d'un métal liquide alphagène sur un inoxydable 18-10 se traduit à haute température par l'apparition d'une couche superficielle de ferrite [(1), (2), (3)].

Pour un tel système comportant quatre éléments principaux (Fe, Cr, Ni, métal liquide), il n'est pas facile de prévoir un tracé du chemin de diffusion comme dans le cas des systèmes ternaires. Nous montrerons dans cette Note l'intérêt d'une représentation dérivée du diagramme de Schaeffler dans lequel on sépare les éléments alphagènes et gammagènes [(4), (5), (6)]. Une telle représentation facilite l'interprétation du mécanisme de ferritisation d'une solution solide austénitique et peut permettre de déterminer les coefficients d'équivalence de certains éléments à bas point de fusion.

*a.* Nous limiterons notre étude au cas de la ferritisation entre 1 000 et 1 050°C : nous analysons à la sonde de Castaing l'évolution des concentrations de la ferrite et de l'austénite obtenues après diffusion dans le couple 18-10/métal liquide et nous reportons chaque analyse ponctuelle sur un diagramme $x\,y$ avec en abscisses le pourcentage en chrome

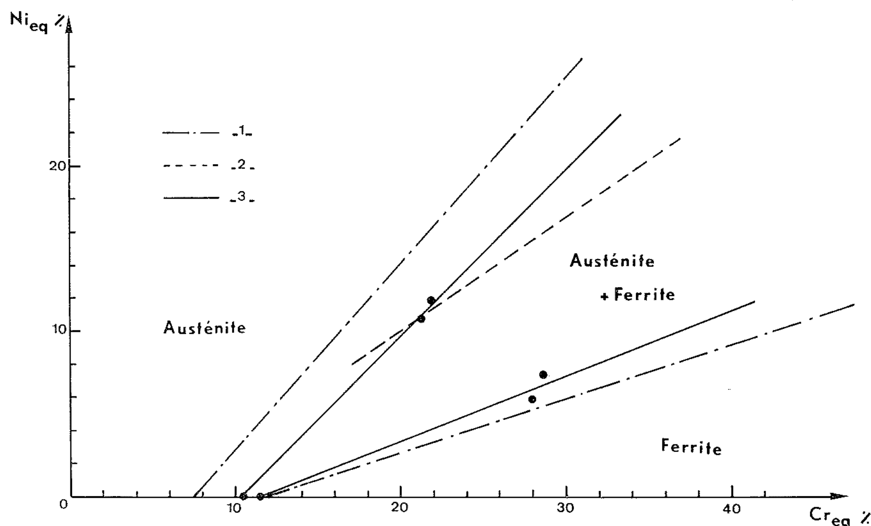



Fig. 1. — Diagrammes de Schaeffler.

(1) Soudures (Schaeffler);

(2) État laminé + hypertrempé (Guiraldenq);

(3) Limites choisies pour les domaines $\alpha-\alpha+\gamma-\gamma$ d'après le diagramme Fe—Cr—Ni (8) et analyse pontuelle sur deux aciers austénoferritiques forgés et laminés à chaud, puis traités 15 jours à 1050°C.

équivalent et en ordonnées le pourcentage en nickel équivalent. Les coefficients d'équivalence choisis dans l'étude seront ceux déterminés pour l'état laminé hypertrempé (7).

*b.* Les frontières du diagramme de Schaeffler original sont différentes selon qu'il s'agit de soudures, de structures hypertrempées ou d'état laminé traité thermiquement.

Aussi, avons-nous préféré prendre pour limites des domaines $\alpha - \alpha + \gamma - \gamma$, celles données par les coupes isothermes entre 1 000-1 100°C du seul diagramme ternaire Fe-Cr-Ni [8]. Pour préciser ce tracé dans une représentation en chrome équivalent nickel équivalent nous avons mesuré les concentrations respectives de la ferrite et de l'austénite de deux aciers austénoferritiques à l'aluminium ayant subis un traitement d'équilibre de 15 jours à 1 050°C (*fig.* 1). Les compositions de ces aciers ont été choisies voisines de celles que nous obtenons sur les couples de diffusion ce qui donne une bonne détermination des concentrations d'équilibre dans cette zone de composition (tableau I).

TABLEAU I

*Composition des phases obtenues après* 15 *jours à* 1 050°C *sur deux aciers austénoferritiques type* 18-10 *à l'aluminium* [9].

| | Taux de ferrite (%) | Ferrite | | | | | Austénite | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fe | Mn | Cr | Ni | Al | Fe | Mn | Cr | Ni | Al |
| Témoin n° 1...... | 4 | 67 | 1,7 | 24,5 | 5,8 | 0,85 | 68,3 | 2 | 19 | 9,8 | 0,75 |
| Témoin n° 2...... | 32 | 66,3 | 2,2 | 22 | 7,2 | 1,85 | 67,8 | 2,2 | 17,3 | 10,9 | 1,5 |

*c.* Les analyses ponctuelles réalisées à la sonde de Castaing sur des couples de diffusion 18-10/aluminium liquide, traités suffisamment longtemps pour obtenir l'équilibre à l'interface, doivent donner deux groupes de points distincts correspondant respectivement à l'austénite et à la ferrite.

*d.* Nous avons utilisé un acier inoxydable, dont l'analyse est donnée dans le tableau II.

TABLEAU II

| C | Mn | Si | S | P | Ni | Cr | Mo | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,029 | 1,84 | 0,44 | 0,017 | 0,030 | 9,3 | 19,4 | 0,24 | 0,24 |

Les valeurs des coefficients d'équivalence que nous choisissons [7] sont données par le tableau III (état laminé et hypertrempé à 1 150°C).

TABLEAU III

| Éléments alphagènes | | | Éléments Gammagènes | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Si | Mo | Al | C | N | Mn |
| 1,5 | 1 | 3 | 15 | 15 | action nulle [7] |

Pour la répartition des impuretés au voisinage de l'interface, nous ferons les hypothèses suivantes :

– Le carbone, l'azote et le manganèse (gammagènes) sont supposés concentrés dans l'austénite. Les teneurs initiales étant respectivement 0,03, 0,03 et 1,8 %, on ajoutera aux éléments gammagènes 0,9 % résiduel;

— Les éléments alphagènes près de l'interface de diffusion $\alpha/\gamma$ se retrouvent dans la ferrite. On ajoutera donc en abscisses :

$$1 \times 0{,}24\,(\mathrm{Mo}\ \%) + 1{,}5 \times 0{,}44\,(\mathrm{Si}\ \%) = 0{,}9\ \%\ \text{résiduel.}$$

Notons cependant que ces corrections n'affectent pas de manière sensible les résultats et sont pratiquement négligeables.

Nous avons reporté les analyses ponctuelles trouvées sur des échantillons traités entre 1 000 et 1 050° pendant 2 jours sur un diagramme Ni équivalent-Cr équivalent en tenant compte des remarques précédentes (*fig.* 2),

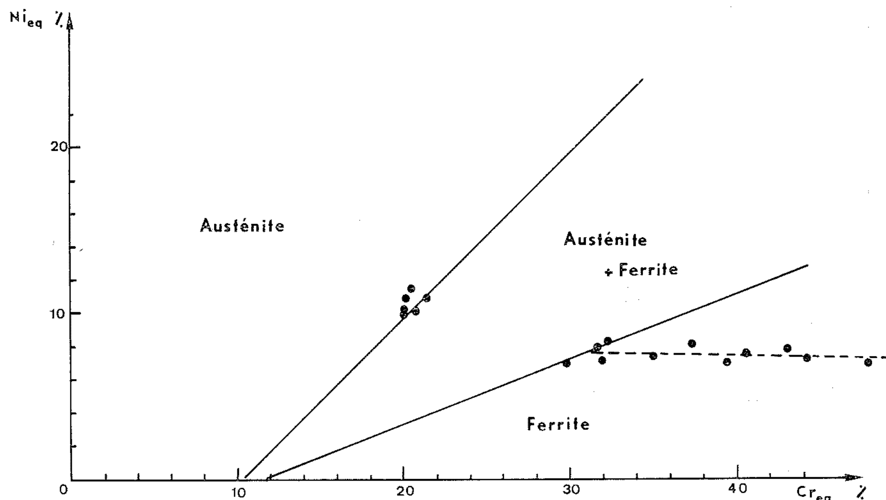



Fig. 2. — Répartition des points obtenus sur des couples de diffusion 18-10/aluminium liquide traités entre 1000 et 1050°C pour des temps variant entre 1 h et 2 jours.

Pour les couples de diffusion 18-10/Al traités à 1 050° on obtient ainsi à l'interface de diffusion $\alpha/\gamma$ deux groupes de points correspondant bien aux domaines austénitique et ferritique et les frontières de ces domaines coïncident avec celles déduites du diagramme d'équilibre.

La valeur 3, prise pour le coefficient d'équivalence de l'aluminium, conduit donc à une répartition correcte des compositions trouvées dans le couple de diffusion, aussi bien du côté de $\alpha$ que du côté de $\gamma$.

Une telle représentation peut être assimilée à un « chemin de diffusion » pour un système à quatre éléments. Elle permet de plus d'interpréter simplement le mécanisme de ferritisation au niveau de l'interface $\alpha/\gamma$ : en effet si la déstabilisation de l'austénite a lieu uniquement par départ d'éléments gammagènes, les points trouvés dans l'austénite seront pratiquement sur un segment parallèle à l'axe des ordonnées; au contraire s'il y a uniquement apport d'éléments alphagènes ce segment devient parallèle à l'axe des abscisses. Dans le cas général (comme ici l'aluminium) il y a simultanément départ de l'élément gammagène (nickel) et arrivée d'élément alphagène (aluminium).

APPLICATION A LA DÉTERMINATION DU POUVOIR ALPHAGÈNE D'UN ÉLÉMENT A BAS POINT DE FUSION. — Cette méthode peut être appliquée à la détermination du coefficient d'équivalence d'un élément à bas point de fusion. En effet si l'on ne dispose pas de cette valeur, on peut rechercher graphiquement le coefficient numérique permettant d'obtenir une répartition des concentrations dans les domaines ferritiques et austénitiques se limitant aux courbes limites de solubilité.

Nous avons vérifié que le coefficient ainsi trouvé pour l'aluminium est identique à celui déterminé par les méthodes classiques de coulées synthétiques à teneurs variables en élément d'addition ([7]). Un tel calcul implique toutefois que l'équilibre aux interfaces $\alpha/\gamma$ soit réalisé, ce qui est généralement le cas pour un temps suffisamment long et impose l'inexistence de zones biphasées $\alpha+\gamma$.

Nous poursuivons actuellement cette étude en essayant d'appliquer la méthode au cas d'un autre élément alphagène, l'étain, dont le coefficient d'équivalence sera comparé à celui obtenu par les méthodes classiques ([7]).

(*) Séance du 17 mars 1975.

([1]) F. SIRCA, *Mém. Sc. Rev. Met.*, 57, 1960, p. 779.
([2]) M. ANDREANI, *Thèse*, Paris, 1970.
([3]) D. DUC, D. TRÉHEUX et P. GUIRALDENQ, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 781.
([4]) A. L. SCHAEFFLER, *Welding J.*, 26, 1947, p. 601.
([5]) A. L. SCHAEFFLER, *Iron Age*, 162, 1948, p. 72.
([6]) A. L. SCHAEFFLER, *Metal Progress*, novembre 1949, p. 680.
([7]) P. GUIRALDENQ, *Mém. Sc. Rev. Metal*, 64, 1967, 11, p. 907.
([8]) J. W. PUGH et J. D. NISBET, *Trans A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 268.
([9]) Métal élaboré par le Centre de Recherches de Creusot-Loire à Unieux 42240.

*Laboratoire de Métallurgie physique,*
*E. C. L.,*
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude par la spectrométrie d'électrons (ESCA) des divers degrés d'oxydation du molybdène.* Note (*)

de Mlle **Françoise Lepage**, MM. **Patrick Baillif** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude détaillée du déplacement chimique en fonction du degré d'oxydation a été réalisée avec des échantillons de molybdène et divers oxydes ou composés de ce métal. Il a été possible d'obtenir une relation linéaire entre degré d'oxydation et déplacement chimique. Toutefois, on peut noter une exception en ce qui concerne la valence IV dans $MoS_2$ et $MoO_2$. Pour ces derniers composés le déplacement chimique est celui qui correspondrait au degré d'oxydation II. Il est également constaté que le bombardement ionique conduit à des modifications importantes des composés superficiels.

L'analyse par spectroscopie d'électrons, développée à l'origine par Siegbahn et coll. est une méthode particulièrement intéressante pour préciser l'état de valence d'un atome dans un composé. En ce qui concerne l'étude des degrés d'oxydation du molybdène il convient de citer deux publications : celle de W. E. Swartz, Jr, et D. M. Hercules ([1]) et celle de K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy et N. Winograd ([2]). Dans le premier de ces travaux les auteurs ont étudié les degrés d'oxydation O, IV, V et VI et trouvé une variation linéaire de l'énergie de liaison avec le degré d'oxydation. En particulier le molybdène dans le cas de l'oxyde $MoO_2$ est régulièrement situé sur les droites tracées par ces auteurs pour les états 3 $d_{3/2}$ et 3 $d_{5/2}$. De leurs données ces auteurs avaient déduit une méthode de dosage de Mo IV et Mo VI dans des mélanges $MoO_2$ et $MoO_3$. En contradiction avec les résultats précédents le second travail ([2]) indique que le molybdène IV n'est pas situé sur la droite qui relie les énergies de liaisons de degrés d'oxydation O et VI. Ces résultats en désaccord nous ont conduits à reprendre ce problème en utilisant pour cela un certain nombre de composés de divers degrés d'oxydation ainsi que des échantillons de molybdène à l'état métallique.

L'appareil utilisé était de type « AEI », ES 200, avec lequel il est possible de réaliser un vide de $10^{-9}$ à $10^{-10}$ Torr. La longueur d'onde était $K_\alpha$ de l'aluminium d'énergie 1 486,6 eV. On mesure l'énergie des électrons extraits et on a la relation suivante entre l'énergie de liaison $E_1$ celle du photon incident $h\nu$, l'énergie d'extraction du spectromètre $\Phi_s$ et l'énergie cinétique $E_c$ des électrons émis : $E_1 = h\nu - \Phi_s - E_c$ (ici $\Phi_s = 0,8$ eV), soit : $E_1 = 1\,485,8 - E_c$. En mesurant $E_c$ on obtient facilement les énergies de liaison correspondant aux divers degrés d'oxydation.

Le molybdène utilisé dans nos expériences était du métal « Ugine-Kuhlmann » à 99,9 % de pureté dont les impuretés majeures étaient le carbone et l'oxygène (de l'ordre de $500.10^{-6}$) et le fer (teneur inférieure à $200.10^{-6}$). Des échantillons de 1 mm d'épaisseur et de dimensions (15 × 5 mm) ont leur surface préparée par polissage aux papiers abrasifs et polissage électrolytique dans un bain alcool méthylique-acide sulfurique. L'étude au spectromètre montre que la surface du métal est recouverte d'un composé. Il a été possible d'identifier ultérieurement le degré d'oxydation VI de Mo. Il s'agit vraisemblablement de $MoO_3$. L'aspect obtenu pour la courbe de répartition des électrons en fonction de l'énergie est représentée sur la figure 1. On voit nettement les pics 3 $d_{5/2}$ et 3 $d_{3/2}$ du molybdène et ceux moins nets correspondant au composé de surface. Un léger bombardement ionique

(2 μ A, 600 s avec des ions $Ar^+$) permet d'éliminer le composé de surface et ne laisse plus apparaître que les pics du métal. Il a été ainsi possible de situer les pics de celui-ci en se référant au carbone de contamination qui dans tous les cas a été utilisé comme référence. Les valeurs des pics obtenus sont les suivantes : $3\,d_{5/2}$, $E_1 = 227{,}7 \pm 0{,}1$ eV et $3\,d_{3/2}$, $E_1 = 230{,}9 \pm 0{,}1$ eV. Il convient de vérifier systématiquement le carbone et de faire les mesures avant bombardement ionique. Nous verrons en effet les inconvénients de ce dernier.

Nous avons ensuite étudié directement l'oxyde $MoO_3$ « RP Prolabo » à 99 % de pureté. Les pics correspondant respectivement aux électrons $3\,d_{5/2}$ et $3\,d_{3/2}$ sont situés à 232,9 et 236 eV. Il semble qu'une valeur plus précise, avec des pics mieux définis, est obtenue

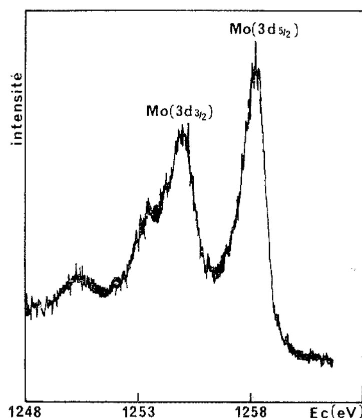



Fig. 1

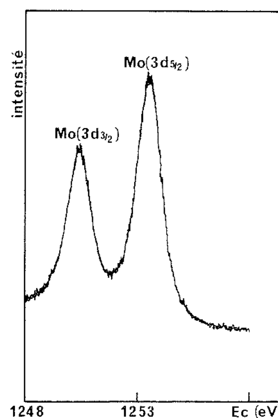



Fig. 2

Fig. 1. — Spectre enregistré avec une plaquette de molybdène polie électrolytiquement. L'ordonnée est proportionnelle au nombre d'électrons extraits et l'abscisse à leur énergie cinétique $E_c$.

Fig. 2. — Spectre enregistré avec le trioxyde de molybdène obtenu par oxydation d'un échantillon de molybdène 3 h à 402°C.

avec $MoO_3$ formé à la surface des échantillons de molybdène oxydés 3 h à 402°C dans l'air. Les pics se situent alors respectivement à 232,7 et 235, 8 eV (*fig.* 2). On constate ici un écart de 3,1 eV entre les énergies des deux types d'électrons au lieu de 3,2 trouvé pour le métal.

L'étude du degré d'oxydation IV a été effectuée sur du sulfure de molybdène $MoS_2$ (« Merck ») et de l'oxyde $MoO_2$ de McKay (U. S. A.). Il a été nécessaire de laver l'oxyde $MoO_2$ avec une solution de soude 2 N pendant une nuit avec agitation, afin de dissoudre $MoO_3$ décelé par analyse ESCA et diffractométrie X. On trouve alors pour $MoO_2$ les énergies suivantes : 229,4 eV ($3\,d_{5/2}$) et 232,5 eV ($3\,d_{3/2}$). Avec $MoS_2$ les énergies respectives sont plus élevées de 0,1 eV.

Les résultats précédents qui concernaient les valences O, VI et IV ont été complétés avec trois composés. Le premier, l'hexachloromolybdène (III) $K_3MoCl_6$ (« Shatteuck Chemical ») correspond au degré d'oxydation III; le second est relatif au degré d'oxyda-

tion (V), il s'agit du sel de Klason, $(NH_4)_2$ $MoOCl_5$, préparé par P. Mouron ([3]) selon une technique décrite par Simon et Souchay ([4]). Le degré d'oxydation II est représenté par du $MoCl_2$ (« Merck »).

Nous avons représenté sur la figure 3 les valeurs des énergies d'extraction des électrons en fonction du degré d'oxydation. On constate que pour les degrés O, II, III, V et VI les points obtenus s'alignent sur deux droites correspondant respectivement aux niveaux $3\,d_{5/2}$ et $3\,d_{3/2}$. Par contre pour le degré d'oxydation IV dans $MoS_2$ et $MoO_2$ les points obtenus sont nettement en dehors des droites et viendraient sur celles-ci si le degré d'oxydation n'était pas IV mais II. Il semble donc qu'il faille admettre un environnement électronique particulier pour ces composés. Pour les degrés d'oxydation qui se correspondent, nos valeurs sont voisines de celles obtenues par Kim et coll.; toutefois nous avons

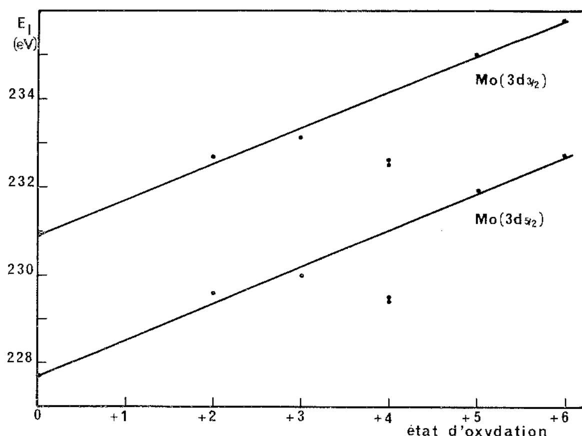



Fig. 3. — Variation de l'énergie de liaison en fonction du degré d'oxydation.

pu donner des résultats pour un plus grand nombre de degrés d'oxydation et par conséquent, tracer des droites valables pour la variation d'énergie et bien montrer l'énergie particulière correspondant au degré d'oxydation, ceci dans deux composés $MoO_2$ et $MoS_2$. Bien que Swartz et Hercules aient pu réaliser des dosages corrects de mélanges $MoO_2$ et $MoO_3$ la relation linéaire qu'ils avaient trouvée pour les valences O, IV, V et VI est erronée. Ceci paraît dû à des erreurs sur les positions des pics du Mo (O) et du Mo (IV).

La variation régulière du déplacement chimique en fonction du degré d'oxydation, excepté pour la valence IV, est à rapprocher des résultats obtenus dans le cas du niobium et de ses oxydes par Caillat, Fontaine, Feve et Guittet ([5]). Ces auteurs avaient indiqué certaines modifications introduites par le bombardement d'ions $Ar^+$ avec $NbO_2$. Des études d'influence du bombardement ionique sur divers oxydes ont également été réalisées par Kim et coll. qui ont montré en particulier pour $MoO_3$ que le bombardement conduisait à $MoO_2$ en surface. Nous avons effectivement observé après bombardement l'apparition de cet oxyde.

Le tableau suivant résume les diverses valeurs obtenues pour le molybdène par nous-mêmes, et les auteurs antérieurs ([1]) et ([2]).

TABLEAU

| État d'oxydation de Mo | Mo ($3d_{5/2}$) $E_1$ (en eV) Nos résultats | Kim et coll. | Swartz Hercules | Mo ($3d_{3/2}$) $E_1$ (en eV) Nos résultats | Kim et coll. | Swartz Hercules |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mo (O) : plaque | 227,7 | 228 | 226,1 | 230,9 | 231,2 | 229,6 |
| Mo (II) : $MoCl_2$ | 229,6 | – | – | 232,7 | – | – |
| Mo (III) : $K_3MoCl_6$ | 230,0 | – | – | 233,1 | – | – |
| Mo (IV) { $MoO_2$ | 229,4 | 229,3 | 230,9 | 232,5 | 232,4 | 233,9 |
| Mo (IV) { $MoS_2$ | 229,5 | – | – | 232,6 | – | – |
| Mo (V) : $(NH_4)_2MoOCl_5$ | 231,9 | – | 231,0 | 235,0 | – | 234,5 |
| Mo (VI) : $MoO_3$ | 232,7 | 232,2 | 232,5 | 235,8 | 235,5 | 235,6 |

En définitive, nous pensons que nos résultats permettent de préciser les énergies d'extraction des électrons de molybdène et de ses composés en même temps qu'ils montrent les écarts que l'on peut avoir avec tel degré d'oxydation particulier (ici IV).

Ce type d'étude nous paraît présenter un intérêt à la fois sur le plan fondamental ainsi que du point de vue pratique et technologique car on doit ainsi pouvoir déterminer avec plus de sûreté les composés formés à la surface d'alliages par oxydation sèche ou au cours de réactions de corrosion en solution.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) W. E. SWARTZ et D. M. HERCULES, *Anal. Chem.*, 43, 1971, p. 1774-1779.
(2) K. S. KIM, W. E. BAITINGER, J. N. AMY et N. WINOGRAD, *J. Electr. Spectrosc.*, 5, 1974, p. 351-367.
(3) P. MOURON, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 601-604.
(4) J. P. SIMON et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1402.
(5) R. CAILLAT, R. FONTAINE, L. FEVE et M. J. GUITTET, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 189.

F. L. et J. B. :
*Laboratoire de Chimie des Solides,*
*Université d'Orléans,*
45045 *Orléans Cedex*
*et C. R. C C. H. T.*
(*Centre du C. N. R. S.*)
45100 *Orléans;*

P. B. :
*Laboratoire de Géochimie et Minéralogie,*
*Université d'Orléans,*
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Sur les chlorures doubles de vanadium + II : les phases* $TlVCl_3$ *et* $NH_4VCl_3$. Note (*) de MM. **Michel Niel**, **Christian Cros**, **Gilles Le Flem** et **Michel Pouchard**, présentée par M. Henri Moureu.

Deux chlorures inédits de vanadium + II, $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$, comportent une structure de type $CsNiCl_3$. Leurs propriétés magnétiques ont été interprétées sur la base d'un modèle monodimensionnel de Heisenberg précisé par Chi-Yuan Weng pour $S = 3/2$.

L'action du dichlorure de vanadium $VCl_2$ sur les chlorures alcalins ACl (A = K, Rb, Cs) conduit à la formation d'un seul type de combinaison, de formule générale $AVCl_3$ [(1), (2), (3)]. $VCl_2$ se distingue ainsi des autres dichlorures $MCl_2$ des éléments 3 *d* pour lesquels plusieurs autres types de combinaisons sont connus, notamment pour des rapports molaires $ACl/MCl_2$ égaux à 2 et 3 (4).

Cette Note est relative à l'étude de deux nouveaux chlorures doubles de vanadium +II : $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$.

Étude des systèmes $TlCl$-$VCl_2$ et $NH_4Cl$-$VCl_2$. — Le système $TlCl$-$VCl_2$ a été étudié à 450°C. Une seule combinaison a pu être mise en évidence. Elle est caractérisée par un rapport molaire $TlCl/VCl_2$ égal à 1 et correspond à la formulation $TlVCl_3$.

L'étude du système $NH_4Cl$-$VCl_2$ à 550°C conduit à des résultats analogues. Un seul composé nouveau a été isolé : $NH_4VCl_3$.

Caractérisation des phases $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$. — Les deux phases $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$ se présentent sous forme de poudres microcristallines de couleur verte. Elles sont sensibles à l'humidité atmosphérique. L'analyse chimique montre qu'elles sont stœchiométriques.

Une étude radiocristallographique, sur poudre et sur monocristal, permet de montrer que les phases $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$ cristallisent dans le système hexagonal. Les paramètres sont respectivement $a = 6{,}96$ et $c = 5{,}97$ Å d'une part, $a = 7{,}00$ et $c = 6{,}00$ Å d'autre part. Les règles d'extinction relevées sur les diagrammes de Weissenberg ($h\,h\,2\bar{h}\,l : l = 2\,n$) sont compatibles avec les trois groupes spatiaux $P\,\bar{6}\,2\,c$, $P\,6_3\,m\,c$ et $P\,6_3/m\,m\,c$. Les masses spécifiques expérimentales, respectivement égales à $4{,}75 \pm 0{,}10$ et $2{,}31 \pm 0{,}10$ g/cm$^3$, impliquent un nombre de motifs par maille Z égal à 2 ($\rho_{calc} = 4{,}795$ et $2{,}286$ g/cm$^3$).

Les spectres X des phases $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$ correspondent à une structure de type $CsNiCl_3$ [(1), (3), (5)]. Celle-ci implique des chaînes d'octaèdres $[VCl_6]^{4-}$, liés par deux faces adjacentes, et se développant parallèlement à l'axe $\vec{c}$. Les atomes de thallium ou d'ammonium assurent la cohésion entre les chaînes.

Étude des propriétés magnétiques de $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$. — L'interprétation des propriétés magnétiques des phases $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$ s'appuie sur les distances séparant les atomes de vanadium. Ces derniers sont distants de $c/2$ (3 Å environ) dans les chaînes $[VCl_6]^{4-}$. Entre chaînes adjacentes, les distances V-V sont nettement supérieures et égales au paramètre $a$ (7 Å environ). Nous avons été conduits de ce fait à analyser les propriétés magnétiques des phases étudiées à l'aide d'un modèle monodimensionnel.

Pour tenir compte de l'effet Zeeman du second ordre et du couplage spin-orbite, les valeurs mesurées de la susceptibilité magnétique $\chi_M^{mes}$ ont été corrigées à l'aide de la relation suivante, établie pour un terme fondamental ${}^4A_{2g}$ ([6]) :

$$\chi_M^s = \frac{\chi_M^{mes} - 8k^2 N \mu_B^2/\Delta_{lig}}{1 - 8k^2 \lambda_0/\Delta_{lig}}.$$

Dans cette expression, N est le nombre d'Avogadro, $\mu_B$ le magnéton de Bohr, $\lambda_0$ le paramètre de couplage spin-orbite [égal à 57 $cm^{-1}$ pour l'ion libre $V^{2+}$ ([6])], $k$ le facteur de liaison (égal à 1 lorsque la liaison est purement ionique et inférieur à 1 par effet de covalence). Dans $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$, nous avons pris arbitrairement $k = 0,5$ pour tenir compte du fait que les liaisons $V-Cl \simeq 2,40$ Å sont inférieures à la somme des rayons ioniques ($r_{V^{2+}} + r_{Cl^-} \simeq 2,55$ Å) [([3]), ([7]), ([8])]. L'influence de $k$ sur les valeurs de $\chi_M^s$ est d'ailleurs faible.

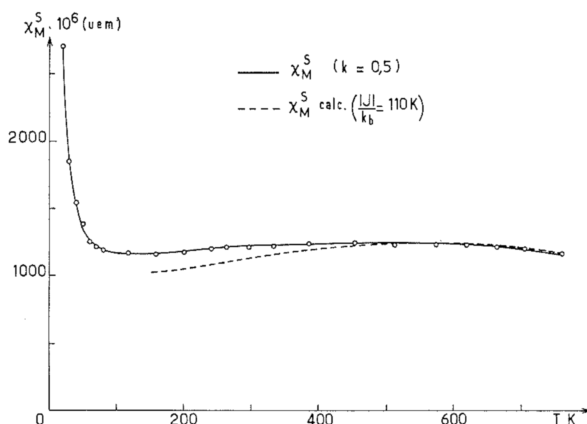



Fig. 1. — Variation thermique de la contribution de spin $\chi_M^s$ à la susceptibilité magnétique molaire pour $TlVCl_3$.

Les courbes $\chi_M^s = f(T)$ relatives aux composés $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$ sont représentées aux figures 1 et 2.

L'intégrale d'échange $J/k_b$ ($k_b$ = constante de Boltzmann) a été déterminée à partir de ces courbes expérimentales, sur la base d'un modèle de Heisenberg relatif à des chaînes infinies de cations, proposé par Chi-Yuan Weng ([9]) pour un spin égal à 3/2. Les résultats obtenus, que nous avons reportés sur les figures 1 et 2, montrent que l'accord est satisfaisant, tout au moins à haute température. Les valeurs calculées de $J/k_b$ relatives aux phases $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$, sont respectivement égales à $-110$ et $-106$ K.

A basse température l'écart observé entre les valeurs théoriques et expérimentales peut s'expliquer dans le cadre d'un modèle de Bonner et Fisher ([10]). L'accroissement de susceptibilité, observé lorsque la température tend vers zéro, est lié à l'existence d'un état fondamental paramagnétique créé par une rupture aléatoire des chaînes en chaînons finis constitués en moyenne par $n_i$ octaèdres, $n_i$ pouvant être pair (S = 0) ou impair (S = 3/2).

Les valeurs négatives élevées de l'intégrale d'échange montrent que les couplages $V^{2+}-V^{2+}$ au sein des chaînes $[VCl_6]^{4-}$ ont un caractère antiferromagnétique très marqué. Ce résultat découle vraisemblablement de la prépondérance des couplages $t_{2g}-t_{2g}$ directs ou par superéchange entre atomes de vanadium proches voisins de part et d'autre de faces anioniques communes.

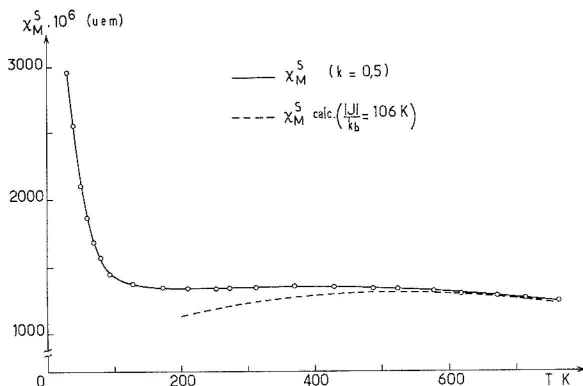



Fig. 2. — Variation thermique de la contribution de spin $\chi^S_M$ à la susceptibilité magnétique molaire pour $NH_4VCl_3$.

Les intégrales d'échange relatives aux trichlorures $TlVCl_3$ et $NH_4VCl_3$ sont caractérisées par des valeurs nettement plus élevées que celle que nous avions déterminée pour le dichlorure $VCl_2$ ($J/k_b = -22{,}5$ K [11]). En fait cette divergence n'est pas surprenante dans la mesure où les couplages $t_{2g}-t_{2g}$ entre atomes de vanadium proches voisins se font, dans le cas des phases $AVCl_3$ (A = Tl, $NH_4$), par l'intermédiaire de trois orbitales $t_{2g}$, alors qu'au sein du dichlorure $VCl_2$, ces mêmes couplages ne mettent en jeu qu'une seule orbitale $t_{2g}$.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) H. J. Seifert et P. Ehrlich, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 302, 1959, p. 284.
(2) I. E. Grey et P. W. Smith, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1525.
(3) M. Niel, *Thèse de 3e cycle*, Université de Bordeaux I, 1975.
(4) R. Colton et J. H. Canteford, *Halides of the First Row Transition Metals*, Whiley Interscience, London, 1969.
(5) R. W. G. Wickoff, *Crystal Structures*, Interscience Public. 2nd Ed., 2, 1965.
(6) B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Public., New York, 1961.
(7) L. H. Ahrens, *Geochim.* et *Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.
(8) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.
(9) Chi-Yuan Weng, *Ph. D. thesis*, Carnegie Mellon University, Ann. Arbor. Mich., U. S. A., 1968.
(10) J. C. Bonner et M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, 135, 1964, p. 640.
(11) C. Cros, M. Niel, G. Le Flem, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (en cours de parution).

*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude préliminaire des mailles cristallines des chlorures racémiques et racémique actif de cobalt* (III) *et de chrome* (III) *triéthylènediamine, hydratés.* Note (*) de M<sup>lles</sup> **Annick Whuler, Catherine Brouty**, M. **Pierre Spinat** et M<sup>me</sup> **Paulette Herpin**, présentée par M. Jean Wyart.

Le complexe racémique actif [(+) Co $en_3$ (−) Cr $en_3$] $Cl_6$, 6,1 $H_2O$ et les racémiques (±) Co $en_3Cl_3$, 2,8 $H_2O$ et (±) Cr $en_3Cl_3$, 3 $H_2O$ possèdent des mailles trigonales très voisines. Leurs paramètres cristallins ont été affinés et sont respectivement $a$ = 11,524 (3) Å, $c$ = 15,484 (6) Å, $\gamma$ = 120°; $a$ = 11,457 (3) Å, $c$ = 15,482 (6) Å, $\gamma$ = 120° et $a$ = 11,591 (4) Å, $c$ = 15,472 (6) Å, $\gamma$ = 120°.

Delépine ([1]) avait envisagé la formation de racémique actif uniquement à partir de composés actifs dont les formes racémiques sont isomorphes : le racémique actif obtenu est lui-même isomorphe des composés racémiques. C'est le cas des complexes racémiques hydratés (±) Co $en_3Cl_3$ et (±) Cr $en_3Cl_3$, de symétrie trigonale [([2]), ([3])] et du racémique actif correspondant [(+) Co $en_3$ (−) Cr $en_3$] $Cl_6$ : ces trois composés possèdent, en effet, des clichés de poudre identiques, à des déplacements de raies près.

| | $a$ (Å) | $c$ (Å) | $\gamma$ (°) | V (Å³) |
|---|---|---|---|---|
| (±) Co $en_3Cl_3$, 2,8 $H_2O$ ([3]) | 11,457 (3) | 15,482 (6) | 120 | 1 760 |
| (±) Cr $en_3Cl_3$, 3 $H_2O$ ([3]) | 11,591 (4) | 15,472 (6) | 120 | 1 800 |
| [(+) Co $en_3$ (−) Cr $en_3$] $Cl_6$, 6,1 $H_2O$ ([4]) | 11,524 (3) | 15,484 (6) | 120 | 1 781 |

Les clichés ont été effectués sur une chambre Seemann-Bohlin avec la radiation $FeK_\alpha$, en utilisant le silicium comme étalon interne. Les paramètres cristallins ont été affinés à l'aide d'un programme de moindres carrés à partir de la mesure des positions des raies de diffraction (tableaux I, II et III).

TABLEAU I

*Distances interréticulaires de* Co $en_3Cl_3$, 2,8 $H_2O$

| $h\ k\ l$ | $d_{hkl\ calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|
| 1 0 0 | 9,922 | 9,914 | TTF |
| 1 0 2 | 6,103 | 6,109 | TF |
| 1 1 0 | 5,728 | 5,735 | F |
| 0 0 4 | 3,871 | 3,871 | m |
| 1 2 1 / 2 1 1 | 3,645 | 3,644 | f |
| 1 0 4 | 3,606 | 3,606 | f |
| 1 2 2 / 2 1 2 | 3,375 | 3,377 | m |
| 3 0 2 | 3,041 | 3,041 | F |
| 1 2 3 / 2 1 3 | 3,034 | 3,034 | F |
| 2 2 0 | 2,864 | 2,863 | tf |
| 1 3 1 / 3 1 1 | 2,709 | 2,709 | tf |
| 1 2 4 / 2 1 4 | 2,693 | 2,694 | f |
| 1 3 2 / 3 1 2 | 2,593 | 2,593 | f |
| 2 2 3 | 2,504 | 2,501 | f |
| 1 0 6 | 2,497 | 2,496 | f |
| 1 3 3 / 3 1 3 | 2,428 | 2,428 | tf |
| 2 2 4 | 2,302 | 2,302 | tf |
| 2 0 6 | 2,289 | 2,289 | tf |
| 1 4 0 | 2,165 | 2,165 | tf |
| 1 2 6 / 2 1 6 | 2,126 | 2,125 | f |
| 4 0 4 | 2,088 | 2,087 | tf |
| 1 4 2 / 4 1 2 | 2,085 | | |
| 1 4 4 / 4 1 4 | 1,890 | 1,890 | tf |
| 1 3 6 / 3 1 6 | 1,882 | 1,883 | tf |

TABLEAU II

*Distances interréticulaires de* Cr $en_3Cl_3$, 3 $H_2O$

| *h k l* | $d_{hkl\ calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|
| 1 0 0...... | 10,04 | 10,03 | TTF |
| 1 0 2...... | 6,127 | 6,122 | TTF |
| 1 1 0...... | 5,795 | 5,791 | F |
| 0 0 4...... | 3,868 | 3,866 | TF |
| 1 2 1......<br>2 1 1...... | 3,685 | 3,686 | m |
| 1 0 4...... | 3,609 | 3,611 | f |
| 1 2 2......<br>2 1 2...... | 3,406 | 3,406 | TF |
| 3 0 2...... | 3,071 | 3,072 | TF |
| 1 2 3......<br>2 1 3...... | 3,056 | 3,056 | F |
| 1 2 4......<br>2 1 4...... | 2,709 | 2,709 | f |
| 1 3 2......<br>3 1 2...... | 2,620 | 2,621 | tf |
| 2 2 3...... | 2,526 | 2,527 | f |
| 1 0 6...... | 2,498 | 2,498 | f |
| 1 3 3......<br>3 1 3...... | 2,450 | 2,451 | tf |
| 2 0 6...... | 2,294 | 2,294 | tf |
| 1 2 6......<br>2 1 6...... | 2,133 | 2,133 | m |
| 1 4 2......<br>4 1 2......<br>4 0 4...... | 2,107<br><br>2,105 | 2,106 | tf |

TABLEAU III

*Distances interréticulaires de* [(+) Co $en_3Cl_3$ (−) Cr $en_3Cl_3$], 6,1 $H_2O$

| *h k l* | $d_{hkl\ calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|
| 1 0 0....... | 9,980 | 9,980 | TTF |
| 1 0 2....... | 6,117 | 6,119 | TF |
| 1 1 0....... | 5,762 | 5,760 | F |
| 2 0 2....... | 4,194 | 4,196 | tf |
| 0 0 4....... | 3,871 | 3,873 | F |
| 1 1 3....... | 3,844 | 3,844 | tf |
| 1 2 1.......<br>2 1 1....... | 3,665 | 3,666 | m |
| 1 0 4....... | 3,609 | 3,609 | m |
| 1 2 2.......<br>2 1 2....... | 3,391 | 3,389 | F |
| 2 0 4.......<br>3 0 2....... | 3,059<br>3,056 | 3,056 | F |
| 1 2 3.......<br>2 1 3....... | 3,045 | 3,044 | F |
| 1 1 5.......<br>1 3 1.......<br>3 1 1....... | 2,728<br>2,725 | 2,725 | tf |
| 1 2 4.......<br>2 1 4.......<br>2 2 2....... | 2,701<br><br>2,700 | 2,700 | m |
| 1 3 2.......<br>3 1 2....... | 2,606 | 2,606 | f |
| 2 2 3....... | 2,516 | 2,516 | f |
| 1 0 6.......<br>4 0 0....... | 2,499<br>2,495 | 2,497 | f |
| 1 3 3.......<br>3 1 3....... | 2,439 | 2,439 | f |
| 2 2 4....... | 2,311 | 2,312 | tf |
| 2 0 6.......<br>2 3 0....... | 2,292<br>2,290 | 2,292 | f |
| 1 4 0....... | 2,178 | 2,179 | tf |
| 1 2 6.......<br>2 1 6....... | 2,130 | 2,130 | m |
| 4 0 4.......<br>1 4 2.......<br>4 1 2.......<br>2 3 3.......<br>3 2 3....... | 2,097<br>2,095<br><br>2,093 | 2,096 | f |
| 1 0 8.......<br>1 4 4.......<br>4 1 4....... | 1,900<br>1,898 | 1,899 | tf |
| 1 3 6.......<br>3 1 6.......<br>2 4 0....... | 1,888<br><br>1,886 | 1,888 | tf |
| 1 2 8.......<br>2 1 8.......<br>3 3 4....... | 1,722<br><br>1,720 | 1,723 | tf |

Les composés racémiques cristallisent dans le groupe P $\bar{3}$ *c* 1 [(2), (3)]. Le groupe de symétrie du complexe racémique actif ne doit comporter aucun élément inverse, donc appartient à l'une des classes 3 ou 32. Un passage sur diffractomètre automatique a montré qu'il n'existe aucune extinction systématique et que la maille choisie possède des axes $A_2$ suivant les axes cristallographiques. Le groupe de symétrie est donc P 3 2 1.

Ces résultats, préliminaires aux études structurales [([3]), ([4])], complètent les travaux effectués précédemment ([5]).

(*) Séance du 17 mars 1975.

([1]) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*. 172, 1921, p. 1049.

([2]) K. NAKATSU, Y. SAITO et H. KUROYA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 1956, p. 428-434.

([3]) A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT et P. HERPIN, *Acta Cryst.*, 1975, (à paraître).

([4]) A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT et P. HERPIN, *Acta Cryst.*, 1975 (à paraître).

([5]) P. ANDERSEN, F. GALSBOL et S. E. HARNUNG, *Acta Chem. Scand.* 23, 1969, p. 3027-3037.

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie*
*associé au C. N. R. S.*,
*Université Pierre-et-Marie-Curie*,
Tour 16,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction électrochimique du pentoxyde de vanadium dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu.* Note (*) de MM. **Maurice Comtat, Jean Mahenc** et **Jacques Vedel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du couple oxydo-réducteur V (V)/V (IV) dans un mélange $K_2SO_4$-$K_2S_2O_7$ saturé de sulfate est envisagée par différentes techniques électrochimiques à la température de 425°C.

Les disulfates alcalins fondus renfermant du pentoxyde de vanadium dissous ont été proposés [1] comme milieux réactionnels où serait assurée la conversion catalytique isotherme du dioxyde de soufre en trioxyde. L'oxygène étant l'agent oxydant, le vanadium, lors du déroulement de la réaction dans ces milieux fondus, passe alternativement du degré d'oxydation +V au degré +IV. On va montrer comment l'utilisation des techniques électrochimiques permet de suivre *in situ* l'évolution du vanadium à ces différents degrés d'oxydation.

Les expériences ont lieu dans une cellule étanche sous atmosphère inerte d'azote avec un mélange $K_2SO_4$-$K_2S_2O_7$ saturé de sulfate de potassium à la température de 425°C; compte tenu de la dissociation du disulfate suivant la réaction



$$K_2S_2O_7 \rightleftarrows K_2SO_4+SO_3,$$

ce mélange peut être considéré comme un milieu tampon en termes d'oxo-acidobasicité. Les montages électrochimiques sont intentiostatique ou potentiostatique à trois électrodes avec une électrode de travail en platine, une contre-électrode en platine, de grande surface, dans un compartiment séparé et une électrode de comparaison du type :

$$[Ag/Ag_2SO_4 \text{ à saturation dans le mélange // mélange fondu}]$$

par rapport à laquelle sont exprimés les potentiels.

Les résultats essentiels d'expériences de chronopotentiométrie à intensité constante réalisées sur des solutions de pentoxyde de vanadium — à la concentration initiale de $8{,}34.10^{-5}$ mole.cm$^{-3}$ — dans le mélange fondu sont au nombre de trois :

- apparition d'une seule vague de réduction sur le chronopotentiogramme;
- l'expression $i_0\,\tau^{1/2}/A$ est une constante pour une large gamme de densités de courant $i_0/A$; les temps de transition $\tau$ mesurés suivant la méthode graphique de Reinmuth [2] varient de 0,1 à 10 s; la valeur moyenne de cette constante calculée sur une cinquantaine de mesures est $(1{,}51 \pm 0{,}04)\,10^{-2}$ A.s$^{1/2}$.cm$^{-2}$;
- l'analyse d'un chronopotentiogramme conduit à une représentation linéaire du potentiel de l'électrode E en fonction de $\lg(\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2}$ de pente égale à 138 mV = 2,3 RT/$\mathcal{F}$; le potentiel atteint pour $t=\tau/4$ vaut $360 \pm 3$ mV et est indépendant de l'intensité imposée.

Ces trois résultats indiquent qu'une réaction électrochimique mettant en jeu un électron a lieu entre deux espèces solubles d'un couple oxydo-réducteur rapide; la diffusion de ces espèces peut être assimilée à une diffusion linéaire semi-infinie et il n'est pas possible, par la technique utilisée, de mettre en évidence une réaction chimique antérieure ou consécutive au transfert de charge.

Une manipulation dans laquelle l'inversion du courant a lieu au bout d'un temps égal au temps de transition conduit aux trois conséquences suivantes :

• apparition d'une vague de réoxydation pour laquelle le temps de transition $\tau'$ est tel que $\tau = 3\,\tau'$ (*fig.* 1);

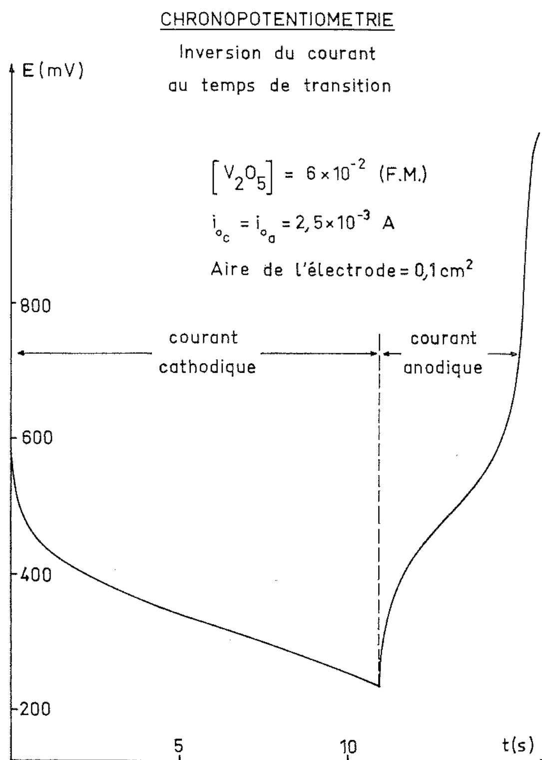



Fig. 1. — Réduction électrochimique de $V_2O_5$.

• en posant $t' = t - \tau'$, il existe une relation linéaire entre E et

$$\lg \frac{\tau^{1/2} - (\tau + t')^{1/2} - t'^{1/2}}{(\tau + t')^{1/2} - 2\,t'^{1/2}}$$

de pente égale à 140 mV;

• le potentiel de 360 mV est à nouveau atteint lorsque $t' = 0{,}22\,\tau'$.

La théorie de la chronopotentiométrie avec inversion de courant au temps de transition, montre que ces résultats sont en accord avec les conclusions précédentes.

Par ailleurs une courbe intensité-potentiel tracée à l'aide d'une électrode tournant à la vitesse de 900 tr/mn, en adoptant une vitesse de parcours de l'échelle des potentiels égale à 100 mV/mn, est représentée sur la figure 2. Le mélange fondu renferme alors du pentoxyde et de l'oxysulfate de vanadium $VOSO_4$. On a également fait apparaître sur ce

schéma les courbes d'oxydation et de réduction du solvant. En notant $i_{la}$ et $i_{lc}$ les courants limites observés en oxydation et en réduction, il existe une relation linéaire entre E et $\lg (i-i_{la})/(i_{lc}-i)$ de pente voisine de 136 mV, donnant un potentiel de demi-vague égal à 360 mV. Ces deux nouvelles observations vont dans le sens des conclusions précédentes.

Par ailleurs l'attaque du vanadium métallique conduit à la formation d'une espèce V (IV) en solution, détectée grâce à une vague d'oxydation observée sur une électrode de platine,

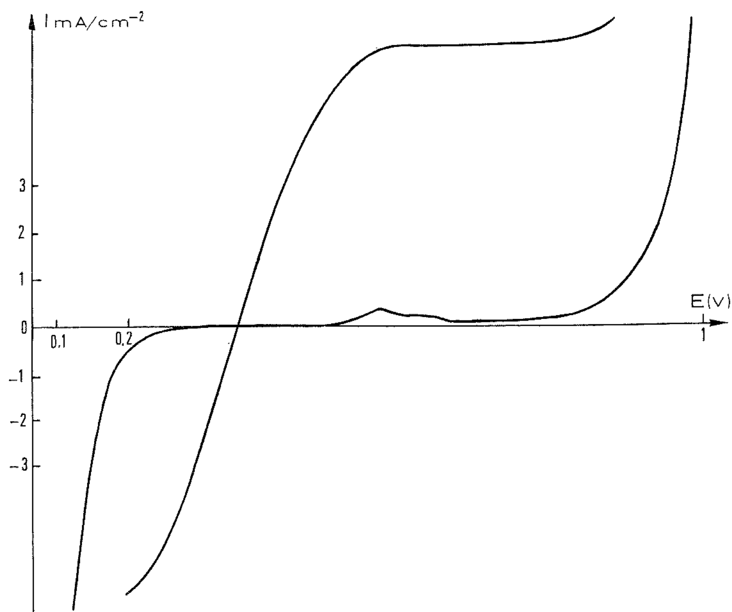



Fig. 2. — Vitesse de rotation : 900 tr/mn.
Courbes d'oxydo-réduction du solvant et d'un mélange $V_2O_5$-$VOSO_4$ dans ce solvant.

identique à la vague d'oxydation de l'oxy-sulfate de vanadium; une coulométrie intentiostatique effectuée sur une électrode de travail en vanadium montre l'échange de quatre électrons par atome de vanadium.

Il se dégage de cet ensemble de manipulations que le seul couple oxydo-réducteur du vanadium à considérer pour des études ultérieures dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu est le couple V (V)/V (IV).

L'échange électronique se fait entre deux espèces solubles, sans apparition de dépôt sur l'électrode comme c'est le cas dans d'autres milieux fondus lors de la réduction du pentoxyde de vanadium ([3]); le système est rapide avec un potentiel normal égal à 360 mV pour les conditions d'oxo-acidobasicité du milieu et en supposant l'égalité des coefficients de diffusion des espèces oxydée et réduite. Il est en particulier facile de montrer que la réduction de V (V) par $SO_2$ et l'oxydation de V (IV) par $O_2$ sont des réactions totales; notons que l'oxydation complète par l'oxygène d'une solution de V (IV) initialement à la concentration C donne une solution qui conduit à l'apparition d'une vague de réduction identique à celle d'une solution de pentoxyde de vanadium initialement à

la concentration moléculaire C/2. Ce dernier point est en faveur d'une dissociation totale de pentoxyde de vanadium dans le milieu fondu. La nature des espèces et leur évolution en fonction de l'acidité du mélange fondu restent à préciser mais les informations recueillies rendent possible l'exploitation simple des résultats de diverses techniques telles que la chronoampérométrie, mises en œuvre pour la détermination des coefficients de diffusion des composés de vanadium dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu. Enfin, ces résultats montrent qu'il est possible de contrôler par capteur électrochimique le degré d'oxydation d'un catalyseur au vanadium dans un réacteur gaz-liquide en milieu de sels fondus.

(*) Séance du 7 avril 1975.

(1) A. R. Glueck et C. N. Kenney, *Chem. Eng. Sc.*, 23, 1968, p. 1257.
(2) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1953.
(3) H. A. Laitinen et D. R. Rhodes, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 143.

M. C. et J. M. :
*Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie,*
*Université Paul-Sabatier,*
31000 *Toulouse;*

J. V. :
*Laboratoire d'Électrochimie analytique et appliquée,*
*École nationale supérieure de Chimie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $NaPO_3$-$Pb(PO_3)_2$. Note (*) de
M. **Issoufou Mahama**, Mme **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot** et M. **Jean-Claude Grenier**, transmise par M. Louis Néel.

Le diagramme d'équilibre établi pour le système $NaPO_3$-$Pb(PO_3)_2$ ne met en évidence qu'un seul composé défini $PbNa_4(PO_3)_6$ dont la maille triclinique :

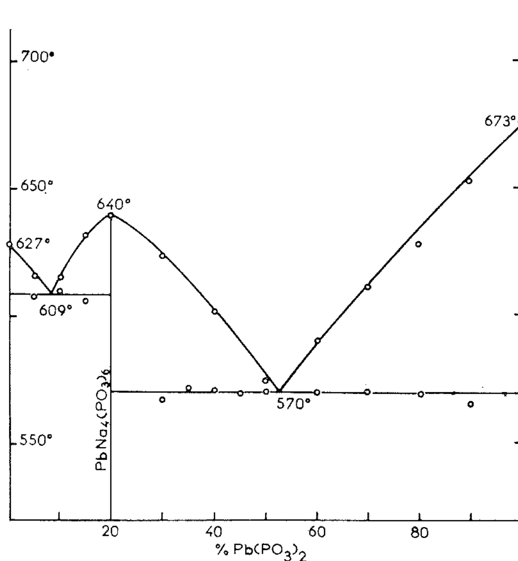
$a = 7,248(3)$ Å, $b = 8,095(3)$ Å, $c = 7,817(3)$ Å,
$\alpha = 121,51\ (1)°$, $\beta = 101,92\ (1)°$, $\gamma = 73,13\ (1)°$

renferme une seule unité formulaire. Des préparations conduites à basse température permettent de caractériser un deuxième composé dans ce système : $PbNaP_3O_9$. Il s'agit d'un trimétaphosphate, isotype du sel de Baryum-sodium : $BaNaP_3O_9$. Sa maille orthorhombique :

$a = 10,873(5)$ Å, $b = 12,111(5)$ Å, $c = 5,664(2)$ Å

renferme quatre unités formulaires. Le groupe spatial est $P\,2_1\,2_1\,2_1$.

DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE. — Ce diagramme a été établi par micro-analyse thermique différentielle utilisée en montée de température. Les échantillons utilisés étaient des mélanges de $Pb(PO_3)_2$ et de $NaPO_3$ calcinés durant plusieurs jours à 300°C et fréquemment broyés et homogénéisés durant ce recuit.




La figure donne une représentation graphique de ce diagramme. Il ne met en évidence qu'un seul composé défini : $PbNa_4(PO_3)_6$.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — A. $PbNa_4(PO_3)_6$. — Des monocristaux de ce composé se préparent par la méthode suivante : un mélange d'oxyde de plomb et de carbonate de sodium est introduit dans un excès d'acide monophosphorique. La masse visqueuse

obtenue est calcinée à 450°C durant 12 h environ puis lavée à l'eau froide. Les proportions optimales (moléculaires) sont les suivantes : 18 PbO, 110 $Na_2CO_3$ et 500 $H_3PO_4$. Les cristaux obtenus se présentes sous la forme de prismes à six faces tronquées au sommet. L'étude d'un de ces cristaux montre que ce composé est triclinique avec une maille

$$a = 7{,}248\,(3)\ \text{Å},\quad b = 8{,}095\,(3)\ \text{Å},\quad c = 7{,}817\,(3)\ \text{Å},$$
$$\alpha = 121{,}51\ (1)^\circ,\quad \beta = 101{,}92\ (1)^\circ,\quad \gamma = 73{,}13\ (1)^\circ$$

renfermant une seule unité formulaire.

Le tableau I donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel.

TABLEAU I

*Dépouillement d'un diagramme de diffraction de* $PbNa_4\,(PO_3)_6$

| *h k l* | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ | *h k l* | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{ob}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 0 0......... | 6,92 | 6,90 | 33 | $\bar{1}$ 1 1......... | 3,260 | 3,257 | 31 |
| 0 1 0......... | 6,73 | 6,74 | 52 | $\bar{2}$ 0 1......... | 3,157 | 3,160 | 87 |
| 0 $\bar{1}$ 1......... | 6,65 | 6,64 | | 1 $\bar{1}$ 2......... | 3,094 | – | 0 |
| 0 0 1......... | 6,65 | | | $\bar{1}$ 0 2......... | 3,079 | – | 0 |
| 1 1 $\bar{1}$......... | 5,66 | 5,65 | 13 | 2 2 $\bar{1}$......... | 3,059 | 3,057 | 100 |
| 1 1 0......... | 5,46 | 5,46 | 15 | 1 $\bar{2}$ 1......... | 3,026 | 3,029 | 82 |
| $\bar{1}$ 0 1......... | 4,96 | – | 0 | 2 0 1......... | 2,988 | – | 0 |
| 1 0 1......... | 4,64 | 4,65 | 11 | 1 0 2......... | 2,921 | 2,922 | 95 |
| 1 $\bar{1}$ 0......... | 4,37 | 4,38 | 65 | 2 1 $\bar{2}$......... | 2,869 | 2,868 | 8 |
| 1 $\bar{1}$ 1......... | 4,23 | 4,23 | 29 | 2 $\bar{1}$ 0......... | 2,836 | 2,837 | |
| 1 2 $\bar{1}$......... | 3,896 | 3,902 | 13 | 2 2 $\bar{2}$......... | 2,832 | – | 0 |
| 0 $\bar{2}$ 1......... | 3,873 | – | 0 | 1 $\bar{2}$ 0......... | 2,797 | 2,799 | 3 |
| 0 1 1......... | 3,871 | – | 0 | 2 $\bar{1}$ 1......... | 2,766 | 2,766 | 17 |
| 0 $\bar{1}$ 2......... | 3,824 | 3,817 | 11 | 2 2 0......... | 2,730 | 2,731 | 28 |
| 1 1 $\bar{2}$......... | 3,675 | 3,677 | 86 | 1 2 2......... | 2,713 | 2,711 | 53 |
| 1 1 1......... | 3,510 | 3,511 | 46 | 2 1 1......... | 2,698 | – | 0 |
| 2 1 $\bar{1}$......... | 3,502 | – | 0 | 1 3 $\bar{2}$......... | 2,641 | – | 0 |
| 2 0 0......... | 3,460 | – | 0 | 1 3 $\bar{1}$......... | 2,629 | 2,627 | 30 |
| 1 2 $\bar{2}$......... | 3,397 | 3,400 | 46 | 1 2 $\bar{3}$......... | 2,559 | 2,558 | 41 |
| 2 1 0......... | 3,394 | – | 0 | 0 $\bar{3}$ 1......... | 2,541 | 2,541 | 66 |
| $\bar{0}$ 2 0......... | 3,367 | 3,368 | 25 | 0 2 1......... | 2,540 | | |
| 1 2 0......... | 3,327 | 3,325 | 15 | 0 $\bar{3}$ 2......... | 2,528 | 2,526 | |
| 0 2 2......... | 3,326 | | | 0 1 2......... | 2,526 | | |
| 0 0 2......... | 3,325 | | | | | | |

B. *$PbNaP_3O_9$*. — Au cours de diverses tentatives de préparation de $PbNa_4\,(PO_3)_6$ effectuées à des températures plus basses que la température optimum citée plus haut on constate la formation de monocristaux d'un composé de formule $PbNaP_3O_9$ qui n'apparaît pas sur le diagramme d'équilibre. La maille orthorhombique de ce sel :

$$a = 10{,}873\,(5)\ \text{Å},\quad b = 12{,}11\,(5),\quad c = 5{,}664\,(2)$$

et son groupe spatial : $P\,2_1\,2_1\,2_1$ montrent qu'il est isotype du sel de baryum-sodium : $BaNaP_3O_9$ [(1), (2)]. Son diagramme de diffraction est donné dans le tableau II. Il y a quatre unités formulaires dans la maille orthorhombique.

TABLEAU II

*Diagramme de diffraction de* $NaPbP_3O_9$

| h k l | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ | h k l | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 1 0......... | 8,09 | – | 0 | 2 2 1......... | 3,292 | 3,288 | 35 |
| 0 2 0......... | 6,05 | – | 0 | 0 3 1......... | 3,287 | | |
| 2 0 0......... | 5,44 | – | 0 | 2 3 0......... | 3,241 | 3,241 | 100 |
| 1 2 0......... | 5,29 | 5,29 | 40 | 1 3 1......... | 3,146 | 3,146 | 25 |
| 0 1 1......... | 5,13 | – | 0 | 3 2 0......... | 3,110 | – | 0 |
| 1 0 1......... | 5,02 | 5,03 | 15 | 3 0 1......... | 3,053 | 3,049 | 10 |
| 2 1 0......... | 4,96 | 4,96 | 10 | 0 4 0......... | 3,027 | 3,025 | 35 |
| 1 1 1......... | 4,64 | 4,64 | 60 | 3 1 1......... | 2,960 | 2,960 | 75 |
| 0 2 1......... | 4,13 | – | 0 | 1 4 0......... | 2,917 | – | 0 |
| 2 2 0......... | 4,04 | – | 0 | 0 0 2......... | 2,832 | 2,830 | 25 |
| 2 0 1......... | 3,92 | 3,92 | 45 | 2 3 1......... | 2,813 | 2,810 | 10 |
| 1 2 1......... | 3,86 | 3,87 | 40 | 0 1 2......... | 2,757 | 2,754 | 85 |
| 1 3 0......... | 3,78 | – | 0 | 1 0 2......... | 2,740 | – | 0 |
| 2 1 1......... | 3,73 | 3,73 | 75 | 3 2 1......... | 2,726 | 2,723 | 75 |
| 3 1 0......... | 3,472 | – | 0 | 4 0 0......... | 2,718 | 2,716 | 70 |

Que ce dernier sel n'apparaisse pas sur le diagramme d'équilibre s'explique par le fait que sa température de décomposition, d'ailleurs mal définie, est inférieure à celle du palier eutectique observé à 570°C.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) C. MARTIN et A. DURIF, *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 149-153.
(2) C. MARTIN et A. MITSCHLER, *Acta Cryst.*, *B* 28, 1972, p. 2348-2352.

*Laboratoire des Rayons X*,
B. P. n° 166, Centre de Tri,
38042 *Grenoble Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Dichloro et dibromo isocyanato-borane*. Note (*) de
MM. **Henri Mongeot**, **Jacques Dazord**, **Habib Raman Atchekzaï** et **Jean Carré**,
présentée par M. Fernand Gallais.

Des mélanges gazeux $BCl_3$-$BCl_2NCO$ sont obtenus par réaction de AgNCO sur $BCl_3$ liquide et sont analysés par spectrométrie de masse. Le spectre infrarouge révèle la formation de la liaison B—N. Ces mélanges sont beaucoup moins stables à l'état condensé; le composé $BCl_2NCO$ disparaît progressivement par polymérisation.

Il semble bien que le composé $BBr_2NCO$ ait été obtenu à l'état de traces en présence de $BBr_3$.

Alors que le triisothiocyanate de bore $B(NCS)_3$ ne polymérise que lentement [(1), (2)], il semble bien que le triisocyanate correspondant $B(NCO)_3$ ne puisse pas être obtenu à l'état de monomère [(3), (4), (5)]. Cependant, certains dérivés tricoordinés du bore possédant un groupenent —NCO existent à l'état non associé.

On peut citer : $(RO)_2BNCO$ (6), $(R_2N)_2BNCO$ (6), $(RO)(R'_2N)BNCO$ (6), R et R' étant des groupements alcoyle, et $(CH_3)_2BNCO$ (5). Ils possèdent tous une structure « iso ».

A la suite d'un travail au cours duquel nous avons montré l'existence de dérivés $X_n B(NCS)_{3-n}$ dans lesquels X = Cl, Br ou I et $n = 1$ ou 2 (2), nous avons recherché si les isocyanates correspondants pouvaient être obtenus. Le seul dérivé de ce type mentionné dans la littérature étant le composé très instable $BF_2NCO$ qui n'a pas été isolé (7).

Nous avons préparé le composé $BCl_2NCO$ par action du cyanate d'argent AgNCO sur le trichlorure de bore $BCl_3$ à l'état liquide. Dans une expérience type, 1,5 l de $BCl_3$ gazeux est introduit dans un ballon de 2 l renfermant 5 g de AgNCO. Le ballon est ensuite maintenu à une température telle que $BCl_3$ se trouve en grande partie liquéfié. Le contact liquide-solide est amélioré par agitation magnétique durant 30 mn environ. Le composé $BCl_2NCO$ est alors mis en évidence par spectrométrie de masse des produits gazeux.

Les ions détectés en utilisant un appareil « Varian » CH 7 travaillant avec une énergie d'ionisation de 70 eV sont les suivants :



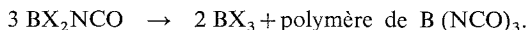
$$BCl^+,\quad BCl_2^+,\quad BCl_3^+,\quad Cl_2^+,\quad BClNCO^+ \quad \text{et} \quad BCl_2NCO^+.$$

Ces ions sont en effet caractérisés sans ambiguïté du fait de la répartition isotopique du bore et du chlore. Le seul pic commun aux massifs de $BCl_3^+$ et $BCl_2NCO^+$ correspond à $^{11}B^{37}Cl_3^+$ et $^{10}B^{35}Cl_2NCO^+$.

Les mélanges $BCl_3$-$BCl_2NCO$ évoluent très lentement à la température ambiante pour former un dépôt solide blanc. L'action de $BF_3$ sur ces mélanges gazeux ne conduit pas à la formation des dérivés $BF_2NCO$ et $BF(NCO)_2$, même de manière transitoire. L'hypothèse de l'existence de tels dérivés a été faite par Lappert et Pyszora (7) pour expliquer l'action de $SiH_3NCO$ sur $BF_3$ qui conduit à un polymère de $B(NCO)_3$.

Le tribromure de bore $BBr_3$ liquide réagit à la température ambiante sur AgNCO. L'analyse par spectrométrie infrarouge de la phase gazeuse aussi bien que la solution semble indiquer la présence de $BBr_2NCO$. L'instabilité de $BBr_2NCO$ ne nous a pas permis de concentrer ce produit par distillation afin de confirmer son existence par spectrométrie de masse.

La spectrométrie infrarouge montre que les composés $BBr_2NCO$ et $BCl_2NCO$ conduisent au même polymère, ce qui permet de proposer la même réaction de décomposition que pour les dérivés fluorés (7) :



$$3\,BX_2NCO \rightarrow 2\,BX_3 + \text{polymère de } B(NCO)_3.$$

Cette polymérisation s'accompagne de la disparition de la double liaison C=N, probablement par ouverture.

L'action d'une solution de $BI_3$ dans $CCl_4$ sur AgNCO ne donne pas de composé soluble dans $CCl_4$. Nous avons tenté sans succès de faire réagir AgNCO sur $BF_3$ ou sur des mélanges de trihalogénures mixtes fluorés.

Les spectres d'absorption infraroge des produits précédents ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer » 457, entre 4 000 et 400 $cm^{-1}$ pour les gaz et le polymère solide et entre 4 000 et 250 $cm^{-1}$ pour les solutions.

En éliminant les bandes de $BX_3$ et éventuellement celles du solvant, on déduit les spectres des deux dérivés $BCl_2NCO$ et $BBr_2NCO$. Il faut noter cependant que certaines

TABLEAU

*Bandes d'absorption infrarouge des différents composés* (en $cm^{-1}$).

| Polymère solide | $BBr_2NCO$ | $BCl_2NCO$ dans $CCl_4$ | $BCl_2NCO$ gaz | | Attribution |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 3 875 | très f | |
| | | | 3 795 | f | |
| | | | 3 365 | très f | 2 300+1 064 |
| | | | 3 335 | f | 2 300+1 032 |
| | | | 2 595 | très f | 1 064+1 525 |
| | | | 2 555 | f | 1 032+1 525 |
| | | | 2 450 | f | |
| | | | 2 418 | f | |
| | 2 300 gaz | | 2 355 (*) | F | 1 525+830 |
| | 2 270 solution | 2270 F large | 2 300 (*) | très F | νC−N |
| | dans $CCl_4$ | | 2 240 | m | |
| | | | 2 170 | f | |
| 1 400 m très large..... | | | 1 585 | m | 2 x 630+335 |
| | | | 1 525 | F large | ν C=O |
| 1 260 F.............. | | | 1 260 | f | 630 x 2 |
| | | 1 051 m | 1 072 | m ép | $\nu^{10}$ B−N |
| | | | 1 064 | m | |
| | | 1 022 F | 1 040 | F ép | $\nu^{11}$ B−N |
| | | | 1 032 | F | |
| 720 m.............. | | | 830 | f large | ν a $BCl_2$ |
| | | 620 m | 630 | m | δ ou γ N=C=O |
| | | | 573 | f | |
| | | | 505 | m | |
| | | 380 f | | | δ ou γ B−N=C |
| | | 335 m | | | δ $BCl_2$ |

f, faible; m, moyen; F, fort; ép, épaulement.

(*) L'intensité relative des deux bandes situées à 2 355 et 2 300 $cm^{-1}$ reste la même à 25 et 115°C.

bandes appartenant à ces composés peuvent se trouver masquées par celles de $BX_3$ qu'il est impossible d'éliminer sans décomposer rapidement $BX_2NCO$. Les bandes observées pour les deux dérivés sont reportées dans le tableau.

Le dérivé chloré présente en phase gazeuse une bande d'absorption située à 1 525 $cm^{-1}$. Elle est attribuée à la vibration de valence C=O (prédominante dans le mode de vibration pseudo-symétrique du groupement NCO). La vibration de valence C=N (prédominante dans le mode de vibration pseudo-asymétrique du groupement N=C=O) se situe à 2 300 $cm^{-1}$. Par conséquent, le groupement NCO renferme deux double--liaisons [(8), (9), (10)] et ne peut se trouver lié au bore que par l'azote.

La bande forte située à 2 355 $cm^{-1}$ est attribuée à une combinaison dont l'intensité se justifierait par une résonance de Fermi entre cette combinaison et la vibration de valence C=N.

On observe avec le gaz deux bandes de forte absorption dans le rapport 1/4 situées entre 1 100 et 1 000 $cm^{-1}$. Bien que la vibration de valence B−N se situe à une fréquence beaucoup plus élevée (entre 1 260 et 1 300 $cm^{-1}$) dans les composés $BX_2NCS$ (2), nous pensons qu'il ne peut pas y avoir de confusion avec la vibration antisymétrique de valence $BCl_2$ qui n'absorbe que très faiblement [(2), (12), (13)]. Goubeau et Gräbner (5) observent d'ailleurs avec le composé $(CH_3)_2BNCO$ des bandes d'absorptoin situées à 1 130 et 1 111 $cm^{-1}$ qu'ils attribuent à la vibration de valence B−N.

Les spectres de nos composés à l'état gazeux montrent que ces deux bandes présentent une structure de rotation. Celle-ci ne coïncide avec aucune de celles données par Badger et Zumwald (11) dans le cas de vibrations parallèles aux axes principaux d'inertie.

Il semble donc que notre molécule ne possède pas la symétrie $C_{2v}$ et par conséquent que l'angle BNC soit différent de 180°. L'impossibilité d'obtenir des spectres Raman exploitables rend l'attribution des autres bandes plus incertaine. En effet, le rayon Laser semble provoquer la fluorescence de $BCl_2NCO$ gazeux et, à l'état liquide, il provoque une polymérisation rapide, également gênante.

Les concentrations du dérivé bromé aussi bien dans le gaz que dans la solution ne permettent de mettre en évidence que la bande la plus intense. Celle-ci correspond à la vibration de valence C=N.

Le produit provenant de la polymérisation de $BCl_2NCO$ ou $BBr_2NCO$ se dépose sur les fenêtres de la cellule. On obtient facilement le spectre de ce produit après élimination du gaz ou de la solution.

En conclusion, malgré la tendance du groupement pseudo-halogéné −N=C=O à entrer dans des réactions de polymérisation, le dérivé mixte $BCl_2NCO$ a été obtenu à l'état de mélange dans $BCl_3$. Il a été caractérisé par spectrométrie de masse et son spectre d'absorption infrarouge révèle une structure « iso ». Le dérivé homologue bromé est beaucoup plus instable. Seule, la spectrométrie infrarouge nous a fourni un indice de son existence.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) D. B. Sowerby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1831.
(2) J. Dazord, H. Mongeot, H. Atchekzaï et J. P. Tuchagues (à publier).
(3) G. S. Forbes et H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 761.
(4) B. S. Green, D. B. Sowerby et K. J. Wihksne, *Chem. Ind.*, 1960, p. 1306.
(5) J. Goubeau et H. Gräbner, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1379.

(6) M. F. Lappert, H. Pyszora et M. Rieber, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4256.
(7) M. F. Lappert et H. Pyszora, *Proc. Chem. Soc.*, 1960.
(8) F. A. Miller et W. K. Baer, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1311.
(9) F. A. Miller et G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 977.
(10) M. F. Lappert et H. Pyszora, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 854.
(11) R. M. Badger et C. R. Zumwalt, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 711.
(12) J. Bouix, M. Fouassier et M. T. Forel, *J. Molecular Structure*, 15, 1973, p. 103.
(13) L. P. Lindeman et M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 242.

*Laboratoire de Physico-Chimie minérale associé au C. N. R. S. n° 116,*
*Service du Professeur Cueilleron,*
*Université Claude Bernard,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne*
et
*Service du Professeur Bousquet,*
*I. N. S. A.,*
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration absolue de dérivés ferrocéniques hétéropontés disubstitués.* Note (*) de MM. **Pierre Dodey** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

On détermine la configuration absolue des composés **2** à **6** préparés au départ des deux énantiomères de l'acide **1**. La courbe de DC des énantiomères **2** est comparable à celle des cétones α-substituées par un reste alkyle de même chiralité carbonée. Vis-à-vis de la méthode de Horeau, le squelette ferrocénique représente le domaine le plus encombré pour l'hydroxyle des alcools secondaires dérivés des cétones **2**.

Nous avons précédemment établi ([1]) la stéréochimie relative de dérivés hétéropontés portant deux centres de chiralité non vicinaux sur le pont triméthylène et nous avons montré que l'action du mélange $AlLiH_4+AlCl_3$ (préparé mole à mole) sur un alcool tertiaire s'effectue avec rétention de configuration. Notre raisonnement s'appuyait sur la structure des composés **5** et **6** racémiques qui avait été déterminée par analyse critique de leur spectre RMN.

Une étude en série optiquement active apporte une preuve définitive et indiscutable à la structure de ces complexes. Le carbure **5** est *méso* donc inactif alors que son diastéréoisomère **6**, qui ne présente qu'un axe de symétrie, est optiquement actif. De plus, puisque l'on connaît la stéréochimie dynamique de la transformation alcool → carbure, on déduit la configuration absolue des alcools de celle de leur dérivé de réduction.

Nous rapportons dans cette Note les résultats obtenus en série active. Le tableau des filiations réalisées donne la configuration absolue des énantiomères dérivés de l'acide précurseur **1** dextrogyre.

Le dédoublement partiel de l'acide β-ferrocényl β-phénylpropanoïque racémique est réalisé par l'intermédiaire des sels de phényléthylamine active ([2]). L'amine dextrogyre fournit un sel $[\alpha]_D = +56°$ ([5]), (après six recristallisations dans l'éthanol), qui libère l'acide β-ferrocényl β-phénylpropanoïque dextrogyre **1** ($C_{19}H_{18}O_2Fe$); F 142° (éther); $[\alpha]_D = +88°$. L'énantiomère lévogyre $[\alpha]_D = -84°$ est récupéré par traitement de l'acide racémique par la phényléthylamine lévogyre. D'après les résultats rapportés dans la littérature ([2]), la pureté énantiomérique des acides isolés n'est que de 78 %. Devant les difficultés d'accès aux énantiomères optiquement purs, les diverses transformations ultérieures ont été réalisées sur les acides dextrogyre $[\alpha]_D = +70°$ et lévogyre $[\alpha]_D = -66°$.

La configuration absolue du carbone de l'énantiomère dextrogyre **1** est déterminée par dégradation oxydante ([3]). Cette transformation permet de relier **1** à l'acide phénylsuccinique lévogyre de configuration connue R ([4]).

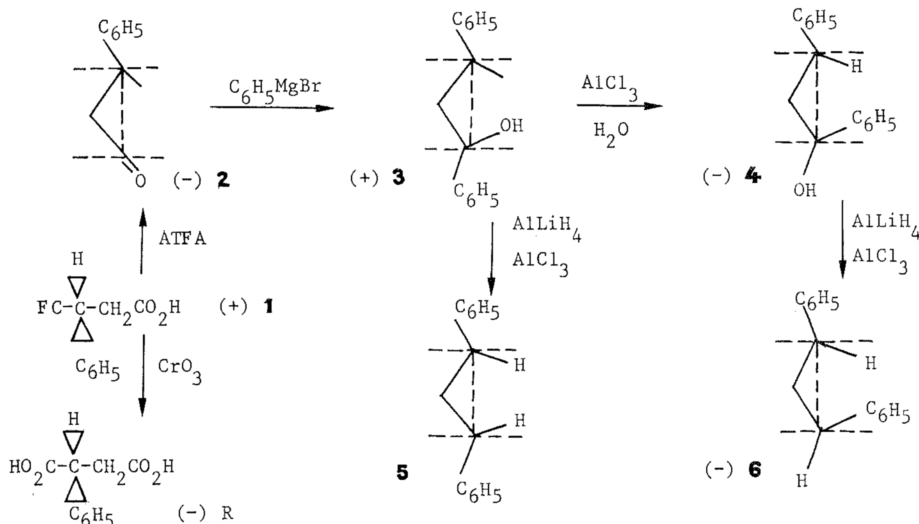
La cyclisation de (+) **1** par l'anhydride trifluoroacétique conduit à la cétone **2** lévogyre : (*α-oxo γ-phényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (R) ($C_{19}H_{16}OFe$); F 211° (acétonitrile); $[\alpha]_D = -1\,122°$; D.C. : 5 800 Å, Δε = 0; 4 600, −4,2; 3 900, 0; 3 580, +1,5; 3 480, 0; 3 290, −7,72; 3 000, −1,26.

— Énantiomère dextrogyre : (*α-oxo γ-phényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (S) ($C_{19}H_{16}OFe$); F 211° (benzène); $[\alpha]_D = +840°$; DC : 5 800 Å, Δε = 0; 4 600, +4,42; 3 980, 0; 3 580, −2; 3 460, 0; 3 270, +7,9; 3 000, +0,80.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur la cétone (−) **2** ne conduit pratiquement ([6]) qu'au carbinol (*α-hydroxy α, γ-diphényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (α R γ R) (+) **3** ($C_{25}H_{22}OFe$); F 150° (éther-pentane); $[\alpha]_D = +29°$; DRO : courbe monotone, 436 nm, $\varphi = +370$; 546, +157,5; 578, +124; 589, +112.

— Énantiomère lévogyre (−) **3** (*α-hydroxy α, γ-diphényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (α S γ S) ($C_{25}H_{22}OFe$); F 151° (éther-pentane); $[\alpha]_D = -26°$; DRO : courbe monotone, 436 nm, $\varphi = -244$; 546, −134; 578, −126; 589, −102.

Le diastéréoisomère de (+) **3** a pu être obtenu par épimérisation dans les conditions signalées dans la littérature ([7]) : (*α-hydroxy α, γ-diphényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène*




(α S γ R) (−) **4** ($C_{25}H_{22}OFe$); F 140° (hexane); $[\alpha]_D = -184°$; DRO : courbe monotone, 436 nm, $\varphi = -1\,920$; 546, −923; 578, −812; 589, −756.

— Énantiomère dextrogyre [isolé par épimérisation de (−) **3**] (*α-hydroxy α, γ-diphényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (α R γ S) ($C_{25}H_{22}OFe$) : F 139° (hexane); $[\alpha]_D = +162°$. DRO : courbe monotone, 436 nm, $\varphi = +1\,710$; 546, +788; 578, +670; 589, +620.

La réduction du carbinol **3** dextrogyre (et de son énantiomère) par le complexe $AlLiH_4 + AlCl_3$ (mole à mole) conduit au dérivé **5** dépourvu d'activité optique : (*α, γ-diphényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* ($C_{25}H_{22}Fe$); F 166° (hexane).

Dans les mêmes conditions, l'épimère **4** lévogyre conduit à **6** lévogyre : (*α, γ-diphényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (α R γ R) ($C_{25}H_{22}Fe$); F 160° (hexane); $[\alpha]_D = -223°$.

— Énantiomère (+) 6 (*α, γ-diphényltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (α S γ S) ($C_{25}H_{22}Fe$); F 160° (hexane); $[\alpha]_D = +204°$.

L'examen critique de la morphologie des courbes de dichroïsme circulaire de plusieurs familles de cétones apporte une information remarquable.

Pour les cétones homopontées α et β substituées, le signe de l'effet Cotton dépend uniquement du sens d'enroulement du cycle orthocondensé et non de la chiralité centrée ([7]). En série hétéropontée α-substituée, il dépend uniquement de la configuration du carbone

portant le substituant et tous les représentants de même chiralité présentent des effets Cotton de même signe.

Cependant, ces résultats ne peuvent s'étendre aux cétones portant un substituant phényle en α de la fonction carbonyle pour lesquelles les courbes de DC observées sont toujours symétriques de celles normalement attendues ([8]).

Il est remarquable de constater que les courbes de DC des cétones énantiomères **2** ne présentent pas cette anomalie et qu'elles sont strictement analogues à celles des cétones α-substituées par un reste alkyle respectivement de même chiralité carbonée.

L'analogie observée permet raisonnablement d'utiliser la comparaison du signe de l'effet Cotton à l'approche de la configuration absolue de cétones hétéropontées β-substituées par un groupement quelconque.

La réduction par $AlLiH_4$ de la cétone (−) **2** (et son énantiomère) conduit respectivement (et uniquement) aux deux alcools secondaires : (*α-hydroxy γ-phényltriméthylène*)-1.1' *ferrocène* (α S γ R) ($C_{19}H_{18}OFe$) : F 143° (éther-pentane); $[\alpha]_D = -125°$ et (*α-hydroxy γ-phényltriméthylène*)-1.1' *ferrocène* (α R γ S) ($C_{19}H_{18}OFe$); F 140° (éther-pentane); $[\alpha]_D = +114°$.

La méthode de dédoublement partiel de l'anhydride α-phénylbutyrique selon Horeau ([9]) appliquée aux deux alcools secondaires, indique que le squelette ferrocénique représente le domaine le plus encombré au voisinage de l'hydroxyle. Ce résultat rejoint l'analyse que l'on pouvait faire au départ des seuls modèles moléculaires.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) P. Dodey et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* (sous presse).

(2) Tan Kimny, C. Moïse et G. Tainturier, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1157.

(3) H. Falk et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 96, 1965, p. 1065-1080.

(4) A. Fredga et coll., *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3928.

(5) Les pouvoirs rotatoires (sauf indications contraires) sont mesurées à 25°C sur des solutions dans le chloroforme (C = 2). Les valeurs de DC sont relatives à des solutions dans le dioxanne (C = 1), celles de dispersion rotatoire à des solutions dans l'éthanol (C = 1).

(6) Le deuxième isomère se forme en quantité non pondérable.

(7) B. Gautheron et J. C. Leblanc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3629-3636.

(8) H. Falk, C. Krasa et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 100, 1969, p. 254-273.

(9) A. Horeau, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 506-512 et 1962, p. 965-969.

*Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S.,*
*et Laboratoire des Organométalliques,*
*Faculté des Sciences « Gabriel »,*
*6, boulevard Gabriel,*
*21000 Dijon.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

## CHIMIE PHYSIQUE. — *Nature de la conductivité électrique à haute température dans le système oxyde de zirconium - oxyde de samarium.* Note (*) de MM. **Michel Gouet**, **Bernard Chappey** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition d'oxyde de samarium $Sm_2O_3$ à l'oxyde de zirconium $ZrO_2$ provoque l'apparition d'une phase cubique lacunaire dont la conductivité électrique majoritaire est ionique pour de faibles teneurs en $Sm_2O_3$. Une conductivité électronique de type n est mise en évidence.

Introduction. — Le système zircone-oxyde de samarium, étudié du point de vue cristallographique par Perez et Jorba [1] et Rouanet et Foex [2] constitue une phase cubique lacunaire de type fluorine stable en dessous de 2 000°C pour des teneurs allant de 10 à 55% molaires de $Sm_2O_3$.

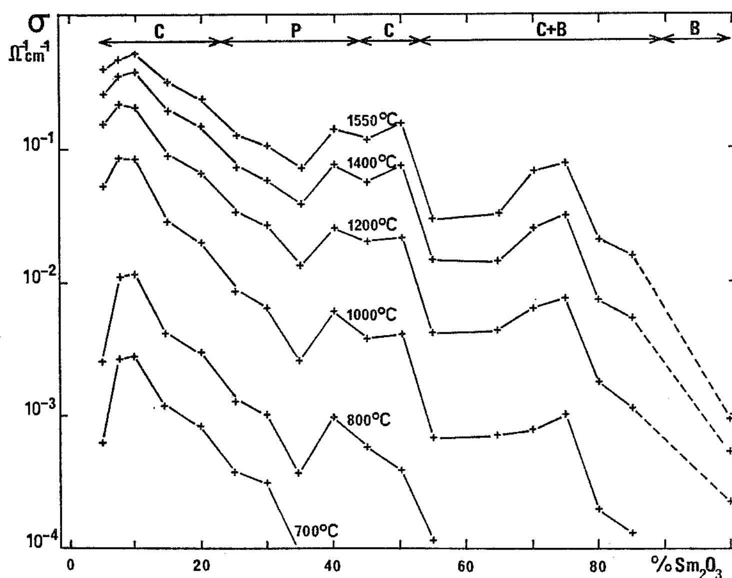



Fig. 1. — Conductivité électrique $\sigma_t$ dans l'oxygène de céramiques d'oxyde de zirconium et d'oxyde de samarium.

C, domaine cubique; P, domaine pyrochlore; B, domaine monoclinique.

Quelques études du comportement électrique de certaines de ces solutions solides ont été publiées [(3) à (6)].

Nous avons entrepris une étude systématique dans un large domaine de concentration en $Sm_2O_3$ (de 6 à 85% en mole de $Sm_2O_3$).

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Un mélange intime de poudres de zirconium déhafnié (pureté 99,9%) et d'oxalate de samarium (pureté de 99,9%) est chauffé dans l'air à 1 000°C de manière à décomposer l'oxalate et à commencer la diffusion à l'état solide. Après un broyage humide et un pressage isostatique à 2 800 bars, les échantillons sont frittés à l'air. Un palier de 30 h à 1 650°C permet l'obtention de céramiques polycristallines dont la porosité est inférieure à 13%.

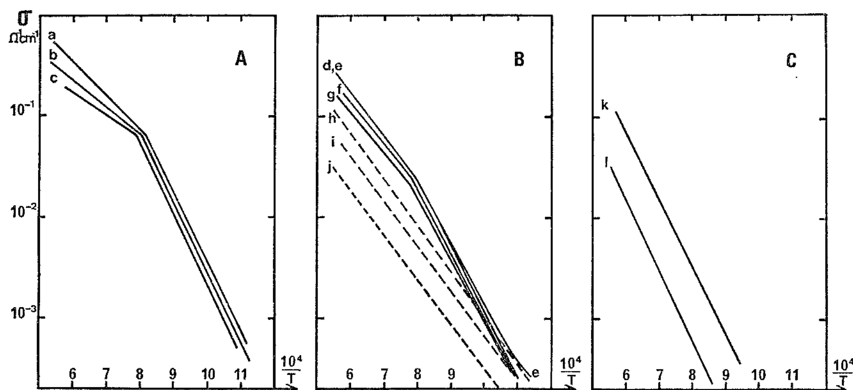



Fig. 2. — Conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température absolue.

(A) $(ZrO_2)_{0,90}$-$(Sm_2O_3)_{0,10}$

(*a*) Conductivité totale dans l'oxygène.
(*b*), (*c*) Conductivité ionique, pressions d'oxygène : $10^{-2}$ atm (*b*) et $10^{-4}$ atm (*c*).

(B) $(ZrO_2)_{0,85}$-$(Sm_2O_3)_{0,15}$

(*d*) Conductivité totale, pression d'oxygène : 1 atm.
(*e*), (*f*), (*g*) Conductivité ionique, pressions d'oxygène : respectivement 1, $10^{-2}$ et $10^{-4}$ atm.
(*h*), (*i*), (*j*) Conductivité électronique, pressions d'oxygène : respectivement $10^{-4}$, $10^{-2}$ et 1 atm

(C) Conductivité totale dans l'oxygène de $(ZrO_2)_{0,50}$-$(Sm_2O_3)_{0,50}$ (*k*)
et de $(ZrO_2)_{0,35}$-$(Sm_2O_3)_{0,65}$ (*l*).

DÉTERMINATION DES CONDUCTIVITÉS. — La conductivité totale $\sigma_t$ d'échantillons cylindriques de diamètre 5 mm et de longueur 20 mm est mesurée à la fréquence 1 000 Hz, dans des mélanges argon-oxygène entre 700 et 1 500°C ($1 \geqq Po_2 \geqq 10^{-5}$ atm.).

Le nombre de transport ionique des solutions solides contenant entre 5 et 20% en moles de $Sm_2O_3$ a été déterminé par des mesures de force électromotrice de piles de concentration d'oxygène, permettant de séparer les conductivités ionique et électronique.

INFLUENCE DE LA COMPOSITION. — Conformément à ce qui est constaté pour de nombreuses solutions solides dans le zircone, et en accord avec les résultats partiels de Strickler et Carlson ([5]), la conductivité passe par un maximum aux environ de 10% molaires de $Sm_2O_3$. Elle diminue jusqu'à 30% domaine de composition, qui correspond à la phase pyrochlore $Zr_2Sm_2O_3$ dans laquelle la mise en ordre des lacunes anioniques provoque une baisse de mobilité moyenne. Au delà de 50% molaires de $Sm_2O_3$ la conductivité est plus faible, mais la céramique devenant biphasé, il est difficile de l'interpréter (*fig.* 1).

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — D'une manière générale sur de larges domaines de températures, la conductivité s'exprime par la relation $\sigma = A \exp(-E/kT)$, où A est une constante, E l'énergie d'activation expérimentale, $k$ la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Dans le cas d'une conductivité mixte, où les conductivités ionique et électronique sont de même ordre de grandeur, les résultats des mesures de piles ne doivent être exploités qu'avec prudence mais permettent, néanmoins, d'attribuer à un phénomène ionique la diminution de l'énergie d'activition aux environs de 1 000°C (*fig.* 2).

Ce comportement se retrouve d'ailleurs dans d'autres solutions solides de même type, mais à conduction purement ionique, telles $ZrO_2$-CaO et $ZrO_2$-$Y_2O_3$ [(7), (8)].

Le diagramme Debye-Sherrer à froid de l'échantillon $(ZrO_2)_{0,90}$-$(Sm_2O_3)_{0,10}$ ne montre que les raies de la zircone cubique, ce qui exclut l'hypothèse d'une transformation monoclinique-quadratique.

INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGÈNE. — La conductivité ionique varie dans le même sens que la pression d'oxygène. La conductivité électronique augmente lorsque diminue la pression d'oxygène; elle est donc de type $n$, analogue à celle des solutions d'oxyde de cérium dans la zircone [(9)-(10)]. Elle se manifeste à des pressions bien supérieures à celles qui la font apparaître vers $10^{-20}$ atm dans les zircone-chaux par l'oxydation des ions $O^{--}$.

Elle peut être interprétée comme un effet de la réduction partielle des ions $Sm^{3+}$ en $Sm^{2+}$, ces derniers se comportant comme donneurs d'électrons faiblement liés qui assurent une conduction par sauts.

CONCLUSION. — La conduction ionique des solutions solides cubiques de $Sm_2O_3$ dans $ZrO_2$ est semblable à celle des autres solutions solides rares.

La conduction électronique semble se produire selon un mécanisme par sauts d'électrons d'ions $Sm^{2+}$ à des ions $Sm^{3+}$ voisins. Il est peu probable que $Zr^{4+}$ ou $O^{--}$ jouent un rôle actif dans cette conduction. Cependant, du fait de la dilution, le taux de réduction de $Sm^{3+}$ est augmenté.

De nouvelles informations restent nécessaires pour améliorer la compréhension du comportement des couples redox en solution solide.

(*) Séance du 10 mars 1975.

(1) Y. PEREZ et M. JORBA, *Thèse Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 479-511.
(2) A. ROUANET et M. FOEX, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 8, 1971, p. 161-180.
(3) M. FOEX, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 359.
(4) A. M. ANTHONY, *Étude de la conductivité électrique de quelques réfractaires pour la M.H.D.* (Symposium International M.H.D., Paris, juillet 1964).
(5) D. W. STRICKLER et W. G. CARLSON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 286.
(6) B. C. H. STEELE, B. E. POWELL et P. M. R. MOODY, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 10, 1968, p. 565-570.
(7) C. DEPORTES, G. ROBERT et M. FORESTIER, *Electrochim. Acta.*, 16, 1971, p. 1003.
(8) J. E. BAUERLE et J. HRIZO, *J. Phys. Chem. Solids.*, 30, 1969, p. 565-570.
(9) J. MILLET, M. GUILLOU et S. PALOUS, *Électrochim. Acta.*, 13, 1968, p. 1425-1440.
(10) B. CHAPPEY, *Thèse*, Paris VI, 1974.

*Laboratoire de Thermodynamique*
*et*
*d'électrochimie des matériaux,*
*Université Paris - Val-de-Marne,*
*avenue du Général-de-Gaulle,*
94010 *Créteil Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation en phase gazeuse de fibres de carbone d'origine polyacrylonitrile.* Note (*) de M. **François Molleyre** et Mme **Marthe Bastick**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On étudie les modifications de l'état de surface de fibres de carbone haut module lors de l'oxydation en phase gazeuse par l'oxygène et par le dioxyde de carbone. On montre que dans les deux cas l'oxydation se limite à une couche périphérique. Les figures de corrosion sont nettement différentes selon l'agent oxydant utilisé. Dans certaines conditions opératoires, on obtient une nette amélioration de la charge de rupture en cisaillement effectuée sur des éprouvettes de composites résine-fibres traitées.

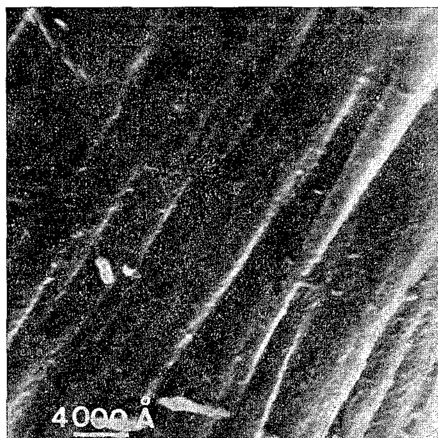
Les fibres de carbone sont utilisées comme renforçant dans la fabrication de composites à matrice organique ou métallique. Les propriétés mécaniques des matériaux dépendent de celles des composants et de l'interface fibre-matrice, donc de la nature de la surface de la fibre : texture, structure et activité chimique. En particulier pour les composites fibre-résine l'adhésion avec la matrice peut être améliorée en augmentant l'étendue de la surface externe, donc la rugosité de la fibre, et en créant des groupements fonctionnels superficiels (1). Les fibres de carbone à haut module présentent généralement des surfaces accessibles très faibles. Des améliorations de l'état de surface ont été obtenues par whiskérisation (2) ou par oxydation en phase liquide [(3), (4), (5)].

La présente étude porte sur l'oxydation en phase gazeuse de fibres de carbone d'origine polyacrylonitrile par l'oxygène et par le dioxyde de carbone. On a opéré sur des fibres haut module AC et AG (société le Carbone-Lorraine), respectivement traitées à 1 100 et 2 500°C. L'utilisation de diverses méthodes expérimentales permet de suivre les variations des caractéristiques au cours de l'oxydation. La réactivité des fibres vis-à-vis de chacun des agents oxydants est étudiée par thermogravimétrie et gazométrie. Les pycnométries dans l'hélium et dans le mercure, l'adsorption de krypton à 77 K et la porosimétrie dans le mercure permettent de déterminer la texture poreuse des échantillons à différents stades de l'oxydation. L'aspect extérieur des fibres est observé par microscopie électronique à balayage. D'autre part des essais mécaniques ont été effectués sur des éprouvettes de composites fibre-résine.

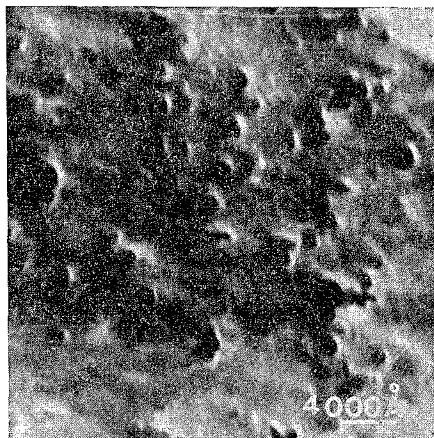
Les conditions d'oxydation ont été définies après une étude détaillée de l'influence de chacun des paramètres. Pour chaque couple échantillon-gaz les températures d'oxydation ont été choisies de telle manière que les vitesses de réaction soient comparables.

Les aires des surfaces des échantillons sont déterminées après dégazage à 925°C. Elles sont initialement très faibles : 0,36 et 0,27 $m^2.g^{-1}$ pour les fibres AC et AG, ce qui, compte tenu des diamètres moyens des filaments (12 et 10 μm), correspond respectivement à une rugosité de 1,5 et 1,2. Dans l'oxygène, la surface augmente rapidement au début de la réaction, se stabilise entre 15 et 50 % d'usure, puis décroît; les valeurs maximales n'excèdent pas 0,90 (AC) et 0,60 (AG) mètres carrés par gramme de l'échantillon initial. Dans le dioxyde de carbone, l'aire évolue également très rapidement dès le début de la réaction, les valeurs atteintes sont supérieures à celles qui sont obtenues avec l'oxygène. Ainsi pour AC, l'aire maximale est de 1,85 $m^2.g^{-1}$.

Figures de corrosion obtenues sur AG :

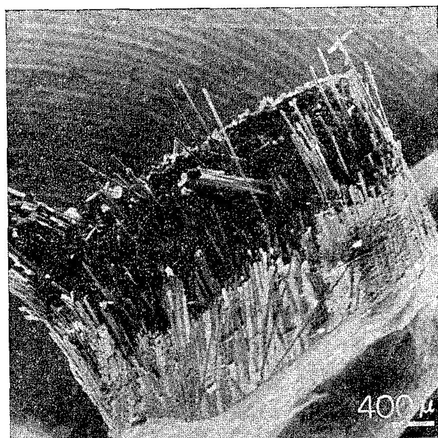



avec $O_2$

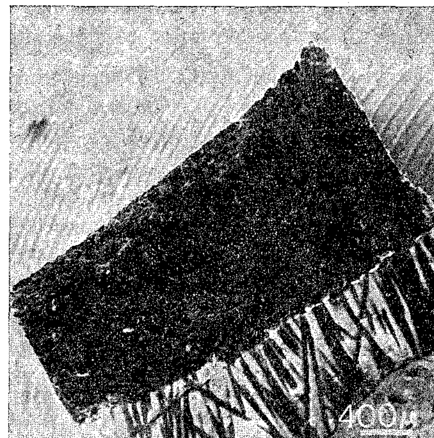



avec $CO_2$

Fracture de composite fibres AG-résine :




*fibres non traitées*




fibres traitées $CO_2$

En tenant compte de la structure orientée des fibres ex-PAN ([6]) et des données cristallographiques ([7]), nous avons pu déduire des mesures des densités dans l'hélium l'aire de la surface de la porosité interne qui est supérieure à 100 $m^2.g^{-1}$. En comparant cette valeur à celles des surfaces accessibles, on constate que l'oxydation n'atteint qu'une faible portion de l'échantillon. L'évolution des densités apparentes, déterminées dans le mercure, montre également que l'attaque se localise uniquement à la périphérie des échantillons. L'ensemble des résultats permet d'estimer à moins de 200 Å l'épaisseur de la couche concernée par l'oxydation.

L'observation, par microscopie électronique à balayage, des échantillons vierges et traités met en évidence un comportement similaire des fibres AC et AG vis-à-vis d'un même oxydant. Les modes d'attaque sont nettement différents pour chacun des réactifs utilisés. Avec l'oxygène, on constate un accroissement de la rugosité initiale et l'apparition de stries profondes parallèles à l'axe de la fibre. Le dioxyde de carbone provoque un lissage de la fibre initialement striée et un piquetage en surface; les dimensions de chaque zone d'attaque augmentent avec l'usure. Les données quantitatives obtenues par porosimétrie au mercure confirment ces observations.

Des essais de charge de rupture en cisaillement ont été effectués sur des composites résine-fibres traitées ou non. Les résultats rassemblés dans le tableau montrent une nette augmentation de cette caractéristique mécanique. Les valeurs des mesures passent par un maximum pour une usure qui dépend de la nature de l'échantillon et du gaz oxydant. Compte tenu des précautions que nous avons prises pour réduire au minimum l'influence des groupements superficiels, l'augmentation de l'adhésion fibre-matrice doit être attribuée à l'accroissement de la rugosité de la fibre. Effectivement c'est avec la fibre AG gazéifiée dans le dioxyde de carbone que le développement des figures de corrosion crée la rugosité maximale, et que simultanément, on obtient les résultats les plus intéressants.

TABLEAU

*Charge de rupture en cisaillement de composites résine-fibres traitées*

| | % fibre en poids de fibres | Nombre de mesures | $\sigma_c$ (kg.mm$^{-2}$) |
|---|---|---|---|
| Résine | 0 | – | 1,8 |
| AC | 72 | 5 | 5,9 |
| AC $O_2$ 525°C, 3,0 % | 70 | 20 | 6,4 |
| AC $CO_2$ 850°C, 2,0 % | 70 | 20 | 6,7 |
| AC $CO_2$ 850°C, 27,5 % | 69 | 5 | 6,4 |
| AG | 70 | 5 | 2,2 |
| AG $O_2$ 625°C, 2,2 % | 69,5 | 4 | 4,3 |
| AG $O_2$ 625°C, 10 % | 70 | 20 | 4,9 |
| AG $CO_2$ 925°C, 2,0 % | 70 | 20 | 3,4 |
| AG $CO_2$ 925°C, 9,1 % | 70 | 20 | 5,2 |

Des clichés de microscopie électronique à balayage effectués sur les différentes éprouvettes de composites montrent que lorsque ceux-ci contiennent des fibres non traitées, la cassure obtenue à la suite du cisaillement est très irrégulière et que les fibres tendent à glisser à l'intérieur de leur logement dans la matrice. Par contre lors de fractures obtenues sur des composites contenant des fibres traitées, la section est très nette : fibres et résine se rompent pratiquement dans le même plan et ne glissent pas l'un par rapport à l'autre lors de la contrainte.

CONCLUSION. — L'oxydation en phase gazeuse de fibres de carbone ex-PAN diffère nettement selon le réactif : oxygène ou dioxyde de carbone. Toutefois l'attaque a toujours lieu à la périphérie dans une couche de faible épaisseur. Les traitements que nous faisons

subir aux fibres accroissent la rugosité ce qui a pour effet d'améliorer les performances des composites à matrice polymère.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) R. L. MacCullough, *Concepts of Fiber-Resin Composites*, Marcel Dekker Inc. New York, 1971.

(2) S. P. Prosen et J. C. Goan, *ASTM STP American Society for Testing and Materials*, 452, 1969, p. 3-26.

(3) I. D. Aitken, G. Prodes et A. P. Spencer, *VIIth International Reinforced Plastics Conference*, Brighton, octobre 1970.

(4) H. Dauksch, *Thèse*, Mulhouse, 1972.

(5) P. Ehrburger, J. J. Herque et J. B. Donnet, *4th London International Carbon and Graphite*, Conference (SCI), septembre 1974.

(6) A. Fourdeux, W. Ruland, C. Herinckx et R. Perret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1957.

(7) A. Fourdeux, R. Perret et W. Ruland, *Carbon Fibers Conf. Plastics Inst.*, London, 1971.

*Laboratoire de Physico-Chimie industrielle,*
*École nationale supérieure des Industries chimiques,*
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

CATALYSE. — *Étude par spectrométrie ultraviolette des ions* $Ni^{2+}$ *échangés dans différentes zéolithes.* Note (*) de MM. **Édouard Garbowski** et **Michel-Vital Mathieu**, présentée par M. Paul Laffitte.

Plusieurs types de zéolithes (A, X et Y) contenant des ions $Ni^{2+}$ ont été étudiés par spectroscopie ultraviolette. Les spectres indiquent une coordinence octaédrique du nickel et montrent quelques différences. Le nombre d'atomes Al, variable selon le type de zéolithes, influence l'interaction des ions oxygène sur les électrons *d* de $Ni^{2+}$. Le plus grand champ cristallin est observé sur les zéolithes protonées.

Les zéolithes synthétiques contenant des ions de métaux de transition font l'objet d'un grand nombre d'études théoriques et pratiques par suite de leurs propriétés catalytiques intéressantes et de leur structure régulière. La présence d'ions à couche *d* incomplète entraîne une activité accrue par rapport aux zéolithes sodées. La spectroscopie ultraviolette permet de préciser pour ces ions leur valence et leur coordinence, paramètres importants pour la catalyse. Le but de cette Note est de montrer les variations d'interaction des ions $Ni^{2+}$ avec les ions oxygènes de différentes zéolithes.

Les échantillons ont été préparés par échange à température ambiante des zéolithes NaA, NaX, NaY ou $NH_4A$, $NH_4X$, $NH_4Y$, avec une solution de $NiSO_4N/2$. On obtient des composés contenant environ 2 à 5 % en poids de $Ni^{2+}$. Le pourcentage d'échange en ions $NH_4^+$ et le pourcentage pondéral de $Ni^{2+}$ sont portés dans le tableau I.

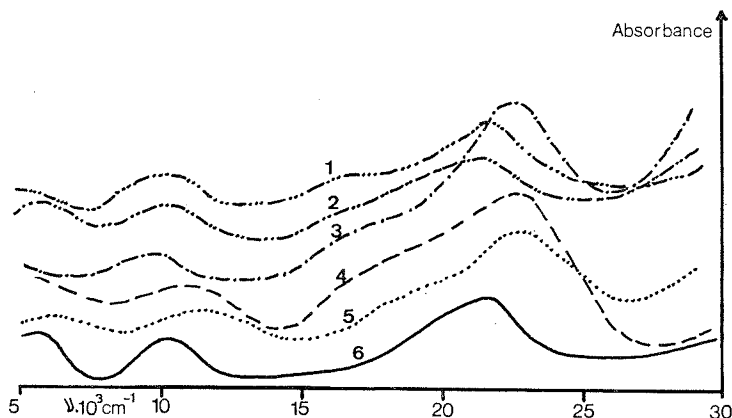
TABLEAU I

*Pourcentage pondéral en* $Ni^{2+}$ *et pourcentage d'échange en* $NH_4^+$

| | NaA | NaX | NaY | $NH_4A$ | $NH_4X$ | $NH_4Y$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ ......... | – | – | – | ≃ 100 | 92,5 | 85 |
| $Ni^{2+}$ ......... | 1,4 | 2,7 | 1,8 | 1,8 | 4,5 | 5,2 |

Les solides ont été déshydratés sous courant d'oxygène sec jusqu'à 500°C (450°C pour les zéolithes de type A) puis désorbés sous vide à la même température. La cellule est refroidie à température ambiante et le spectre est enregistré. La figure ci-jointe donne l'aspect des spectres obtenus.

Pour les six solides étudiés, on observe un spectre similaire caractéristique d'une coordinence octaédrique de $Ni^{2+}$. L'interprétation théorique de ces spectres a déjà fait l'objet d'un travail antérieur ([1]). L'effet bathochrome important a été expliqué comme étant dû à une valeur anormalement faible du champ cristallin, valeur liée à la grande distance Ni–O observée aux rayons X ([2]). Des trois bandes $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$ permises par le spin, deux seulement sont bien visibles et localisées vers 10 000 $cm^{-1}$ ($\nu_2$) et vers 22 000 $cm^{-1}$ ($\nu_3$). La première transition $\nu_1$ qui vaut exactement 10 Δq ([3]) est très faible et localisée dans l'infrarouge, elle est donc difficilement détectable : lorsqu'elle apparaît, elle se situe dans




Spectre d'absorption des différentes zéolithes.
(1) NaXNi; (4) $NH_4XNi$;
(2) NaYNi; (5) $NH_4ANi$;
(3) NaANi; (6) $NH_4YNi$.

le domaine 5 500-6 000 $cm^{-1}$. On observe également un épaulement vers 17 000 $cm^{-1}$ résultant de transitions triplet-singulet multiples. A partir des valeurs observées de $\nu_2$ et $\nu_3$, on peut calculer par la formule de Underhill et Billing ([4]) la valeur théorique du champ cristallin Δ et celle de B paramètre de Racah. Les valeurs sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II

*Valeurs* (en $cm^{-1}$) *de* $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$, Δ *et* B *des six zéolithes étudiées*

| | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\Delta_{calc}$ | B |
|---|---|---|---|---|---|
| NaA.......... | – | 10 200 | 21 900 | 5 900 | 945 |
| NaX.......... | – | ≃ 10 000 | 21 500 | 5 820 | 935 |
| NaY.......... | 5 500 | ≃ 10 000 | 21 200 | 5 740 | 932 |
| $NH_4A$........ | 6 300 | 11 500 | 22 800 | 6 600 | 980 |
| $NH_4X$........ | 5 600 | 10 700 | 22 400 | 6 230 | 970 |
| $NH_4Y$........ | – | 10 300 | 21 800 | 5 820 | 975 |

On constate que le champ Δ décroît dans l'ordre $\Delta Y < \Delta X < \Delta A$ et que l'effet est surtout sensible pour les formes protonées. On remarque également que les valeurs de B sont d'une part très élevées – preuve d'une interaction cation-oxygène purement ionique – et d'autre part très proches les unes des autres; on observe de même deux groupes séparés : B est plus grand pour les formes protonées que pour les formes sodées.

Cette évolution peut être expliquée par les variations du rapport Si/Al quand on passe de la zéolithe A à X puis à Y pour lesquelles ce rapport vaut respectivement 1, 1,25 et 2,5. Divers auteurs ([5]) ont montré que les variations de champ électrostatique sont dues aux changements des arrangements des tétraèdres $SiO_4$ et $AlO_4$ et de leur nombre relatif. Dans la zéolithe A les sites cationiques sont formés d'une alternance O–Al–O–Si–O–Al–O ... et le cation est donc soumis à une forte

attraction vis-à-vis des tétraèdres $AlO_4$ chargés négativement. Pour les zéolithes X et *a fortiori* pour Y les enchaînements peuvent conduire à une succession O – Si – O – Si – O. Le nombre d'atomes d'aluminium diminue, ainsi que l'attraction site cationique cation, et donc l'interaction oxygène-cation peut diminuer.

Dans le cas des zéolithes protonées, on sait que les protons se fixent essentiellement sur les oxygènes du prisme hexagonal des zéolithes X et Y (6). Ce proton très polarisant peut entraîner une densité électronique plus forte sur les ions oxygènes qui vont créer un champ plus fort. De plus, puisqu'il subsiste une coordination octaédrique pour les zéolithes A, celle-ci exige des groupements OH résiduels et donc en fin de compte un champ cristallin accru (1).

L'activité catalytique peut être reliée à ces variations de champ : d'une part celles-ci entraînent des changements de l'énergie de stabilisation de l'ion, d'autre part la mobilité varie avec la force d'attraction site cationique cation, elle-même en relation avec le rapport Si/Al.

(*) Séance du 7 avril 1975.

(1) E. Garbowski, Y. Kodratoff, M. V. Mathieu et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 1386.
(2) P. Gallezot et B. Imelik, *J. Phys. Chem.*, 77, 1973, p. 652.
(3) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968, p. 87 et suivantes.
(4) A. E. Underhill et D. E. Billing, *Nature*, 210, 1966, p. 283.
(5) M. A. Heilbron et J. C. Vickerman, *J. Cat.*, 33, 1974, p. 434.
(6) J. W. Ward, *Advances in Chemistry Series*, 101, 1971, p. 380.

*U. E. R. de Chimie et de Biochimie,*
*Université de Lyon I,*
*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Sur la synergie entre le cobalt et le molybdène pendant les premiers stades de la mise en régime catalytique d'un mélange de poudres de* $Co_3O_4$ *et de* $MoO_3$.

Note (*) de MM. **José-Maria Zabala**, **Michel Mainil**, **Paul Grange** et **Bernard Delmon**, présentée par M. Paul Laffitte.

La synergie entre le cobalt et le molybdène dans la catalyse de l'hydrogénolyse du thiophène et de l'hydrogénation du cyclohexène apparaît sur de simples mélanges de poudres de $Co_3O_4$ et de $MoO_3$. Son intensité diminue sensiblement lorsque le contact de la masse catalytique avec le mélange réactionnel se prolonge.

L'origine de la synergie dans l'association du cobalt et du molybdène dans les catalyseurs d'hydrotraitement n'a pas reçu, jusqu'à présent, d'explication certaine. L'existence d'un maximum d'activité en fonction de la composition [exprimée, par exemple, par le rapport atomique Co/(Co + Mo) dans le mélange catalytique] est observé aussi bien avec des catalyseurs préparés par imprégnation des deux composés sur un support [(1)-(4)] que sur le mélange des sulfures purs obtenus par macération [(5)-(8)]. Les trois modèles proposés pour expliquer la synergie [(9)-(10)-(11)] apparaissent comme incompatibles. Le premier modèle ne s'applique qu'aux catalyseurs sur support; il explique la synergie par une interaction spécifique du molybdène avec le support, le cobalt devant faciliter la réduction de molybdène et stabiliser la couche superficielle. Le second modèle suppose que le cobalt vient s'incorporer superficiellement dans les cristallites de $MoS_2$ (qui constitue, avec $Co_9S_8$, la phase stable dans les conditions de la catalyse), par exemple sur les contours des feuillets de $MoS_2$. Le troisième modèle suppose simplement qu'il y a activation par transfert électronique entre les domaines adjacents de $MoS_2$ et de $Co_9S_8$.

Afin de contribuer à une meilleure connaissance de cette synergie, nous avons cherché à simplifier au maximum le problème, en travaillant sur de simples mélanges mécaniques, sans support. L'absence de support permet en effet de réduire la discussion aux deux dernières hypothèses.

La présente Note a trait aux tout premiers stades de la mise en régime de catalyseurs constitués initialement de simples mélanges mécaniques de $Co_3O_4$ et de $MoO_3$. Cette étude fait suite à des travaux antérieurs relatifs à la seule réduction-sulfuration de ces mélanges mécaniques [(12)-(13)-(14)], dont le but était de voir dans quelle mesure chacun des composés influençait la transformation de l'autre en la phase stable dans les conditions de la catalyse. Le fait de réduire au maximum la formation de composés mixtes et de limiter les interactions à de simples contacts entre composés chimiques distincts peut en effet rendre les phénomènes observés plus significatifs et susceptibles d'être soumis à des observations complémentaires. Le fait de centrer l'étude sur l'évolution de l'activité catalytique lorsqu'un mélange d'oxydes est mis en présence d'une charge sulfurée modèle permet éventuellement de saisir l'apparition du phénomène de synergie. Ce genre d'étude a, en outre, l'avantage de faire la jonction avec les innombrables recherches qui ont trait, non pas au système catalytique proprement dit, c'est-à-dire aux sulfures, mais aux précurseurs de ceux-ci, les oxydes (qui constituent, on le sait, la forme sous laquelle les catalyseurs sont livrés à l'utilisateur, avant que celui-ci ne les transforme en sulfures).

L'anhydride molybdique est préparé par décomposition à l'air du paramolybdate d'ammonium à 600°C pendant 24 h. L'oxyde de cobalt $Co_3O_4$ est issu de la décomposition, dans les mêmes conditions, du nitrate de cobalt. Les deux oxydes sont mélangés à la main pendant quelques minutes dans des proportions convenables, au mortier. Les essais catalytiques sont effectués sous haute pression (30 kg) dans un appareil automatique « Géomécanique ». La charge synthétique est composée de cyclohexane (70 % en poids), cyclohexène (30 %) et thiophène (5 000 . $10^{-6}$). Le rapport $H_2$ (gaz TPN)/hydro-

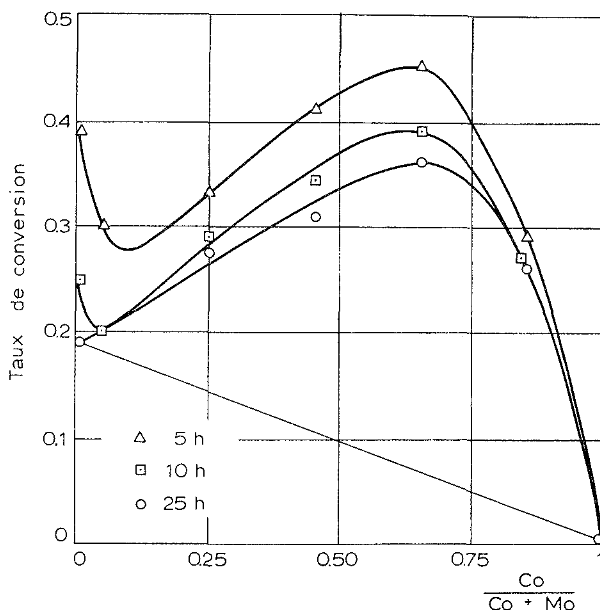



Fig. 1. — Hydrogénolyse du thiophène.

carbures (liquide) est de 600. Les expériences ont été effectuées à 305°C sur 5 g de catalyseur (VVH = 4 $h^{-1}$). Les échantillons, recueillis toutes les demi-heures pendant 25 h, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'activité catalytique dans l'hydrogénation du cyclohexène (p. cent en poids) est exprimée par le taux de conversion : 100 × (cyclohexène initial-cyclohexène final)/cyclohexène initial; dans l'hydrogénolyse du thiophène la conversion est exprimée par : 100 × (thiophène initial-thiophène final)/thiophène initial.

La figure 1 présente les résultats obtenus pour l'hydrogénolyse du thiophène après 5, 10 et 25 h. On note un maximum très net de l'activité catalytique pour un rapport Co/(Co+Mo) voisin de 0,65. L'activité théorique après 25 h en l'absence de synergie entre les deux phases correspondrait à la droite. La figure 2 présente les résultats obtenus pour l'hydrogénation du cyclohexène. La synergie est moins marquée dans ce cas. L'échantillon contenant du cobalt pur est totalement inactif en hydrogénolyse; il est légèrement actif en hydrogénation.

Après l'essai catalytique (25 h), les spectres de rayons X n'indiquent la présence, dans tous les catalyseurs, que de $MoO_2$. Ceci correspond aux résultats publiés dans une Note antérieure ([13]), résultats qui avaient montré que, à 305°C, $MoO_3$ se réduit en $MoO_2$ en présence d'un mélange $H_2$-$H_2S$. C'est ici l'hydrogène sulfuré produit par l'hydrogénolyse du thiophène (laquelle a lieu même sur $MoO_3$) qui provoque cette réduction. En ce qui concerne le cobalt, on détecte la présence de $Co_9S_8$ [pour des rapports Co/(Co+Mo) de 0,25; 0,45; 0,65 et 0,85] et de cobalt métal (pour 0,65, 0,85 et 1). Il est normal que le

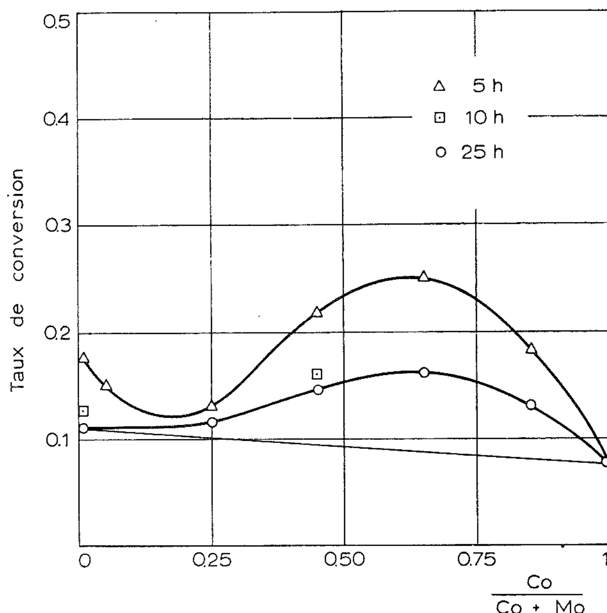



Fig. 2. — Hydrogénation du clyclohexène.

sulfure de cobalt ne se forme pas dans l'échantillon composé de $Co_3O_4$ pur [Co/(Co+Mo) = 1] car le thiophène ne s'hydrogénolyse pas sur ce catalyseur, et il n'y a pas d'hydrogène sulfuré disponible pour la sulfuration.

On remarquera, à la fois sur la figure 1 et sur la figure 2, que l'effet de synergie diminue sensiblement à mesure que la réaction se poursuit. Si l'on admet conformément aux conceptions actuelles que, dans le présent système, c'est la faible quantité de $MoS_2$ présente qui est responsable de l'hydrogénolyse du thiophène, on serait conduit à considérer comme peu vraisemblable que ce $MoS_2$ soit activé par incorporation superficielle d'atomes de cobalt. Une telle incorporation suppose en effet une migration de cobalt ([10]); celle-ci devrait permettre une activation de plus en plus intense à mesure que la réaction se poursuit. Mais les résultats ne permettent ni de confirmer, ni d'infirmer l'hypothèse d'une activation par transfert électronique entre particules de $Co_9S_8$ et de $MoS_2$ adjacentes. On remarquera, incidemment, la forte baisse d'activité de $MoO_3$ pur en fonction du temps, observation qui recoupe de nombreux résultats antérieurs. Si (ce qui n'apparaît plus, actuellement, comme une hypothèse à retenir) l'on devait admettre que c'est, dans nos

catalyseurs peu sulfurés, le $MoO_2$ qui constitue la phase active en hydrogénolyse, il faudrait évoquer une nouvelle explication de la synergie, résultant d'un effet du cobalt sur $MoO_2$.

Une publication ultérieure montrera que l'effet de synergie se conserve sur des mélanges mécaniques de $MoS_2$ et de $Co_9S_8$, qui constituent l'état final d'évolution du catalyseur.

(*) Séance du 7 avril 1975.

(1) J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fundamental*, 3, 1964, p. 154.

(2) P. C. H. Mitchell, *The Chemistry of Some Hydrodesulfurization Catalysts Containing Molybdenum*, Climax Molybdenum Co. Ltd. London, 1967.

(3) S. P. Ahuja, M. L. Derrien et J. F. Le Page, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9, 1970, p. 272.

(4) V. H. J. de Beer, T. M. M. van Sint Fiet, J. F. Engelen, A. C. van Haandel, M. W. J. Wolfs, C. H. Amberg et G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, 27, 1972, p. 357.

(5) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1220.

(6) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1489.

(7) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *J. Catal.*, 23, 1971, p. 295.

(8) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *J. Catal.*, 31, 1973, p. 264.

(9) G. C. A. Schuit et B. C. Gates, *A. I. Ch. E. Journal*, 19, 1973, p. 417.

(10) A. L. Farragher et P. Cossee, *Catalysis*, J. W. Higtower (Ed.) (Proc. Vth Congr. Catalysis) North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1301.

(11) P. Grange et B. Delmon, *J. Less Common Metals*, 36, 1974, p. 353.

(12) J. M. Zabala, P. Grange et B. Delmon, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 561.

(13) J. M. Zabala, P. Grange et B. Delmon, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 725.

(14) J. M. Zabala, P. Grange et B. Delmon, *IV Simposio Iberoamericano de Catalisis*, Mexico, 1974.

*Laboratoire de Chimie du Solide et de Catalyse,*
*place Croix-du-Sud* 1,
1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique.*

CATALYSE. — *Étude par spectrométrie Mössbauer d'un catalyseur au fer déposé sur l'oxyde de magnésium et de son interaction avec l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Paul Bussière**, **Roger Dutartre**, **Guy Antonin Martin** et **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Louis Néel.

L'étude par spectrométrie Mössbauer de catalyseurs Fe-MgO issus de la coprécipitation d'hydroxydes a été abordée. La décomposition des hydroxydes donne β-FeOOH. Après réduction par l'hydrogène une part importante du fer se retrouve au sein de MgO sous forme $Fe^{2+}$ voire $Fe^{+}$ en position de substitution cationique. La désorption de l'hydrogène s'accompagne d'une oxydation du fer métallique.

La caractérisation structurale et texturale complète des catalyseurs au fer déposé sur divers oxydes présente encore de nombreuses difficultés, alors que le mécanisme de leur activité reste assez mal connu. La spectrométrie Mössbauer (Résonance Gamma Nucléaire,

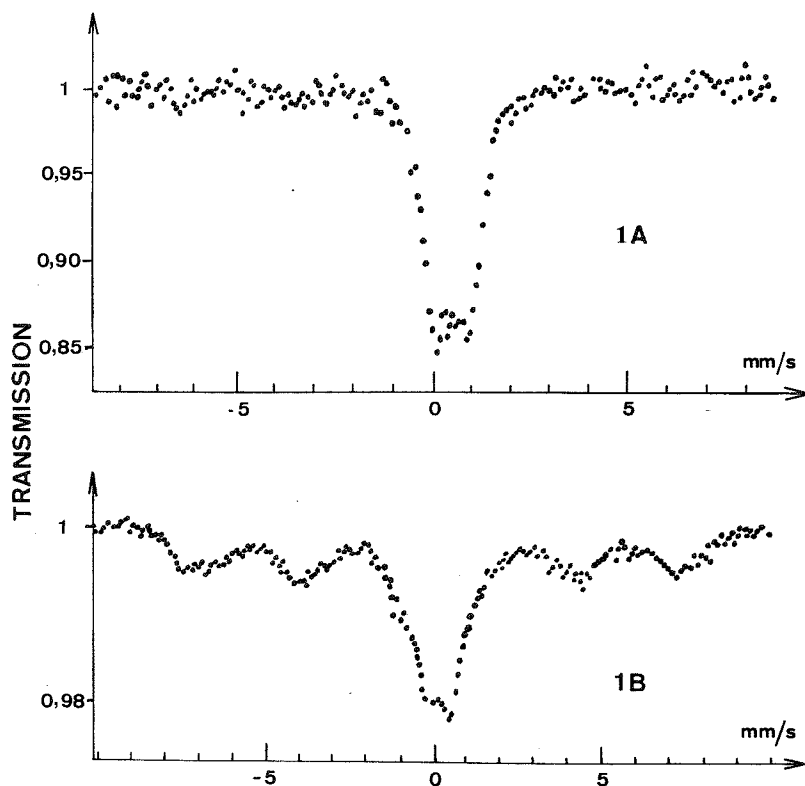



Fig. 1. — Spectres R. G. N. du produit de décomposition des hydroxydes : 1 A à la température ambiante, 1 B à 4,2 K.

R. G. N.), permettant d'étudier à elle seule la nature chimique des divers atomes et ions fer du système ainsi que leur environnement et même les tailles de particules, a été utilisée pour cette catégorie de catalyseurs, en particulier récemment pour des fer-magnésie [1].

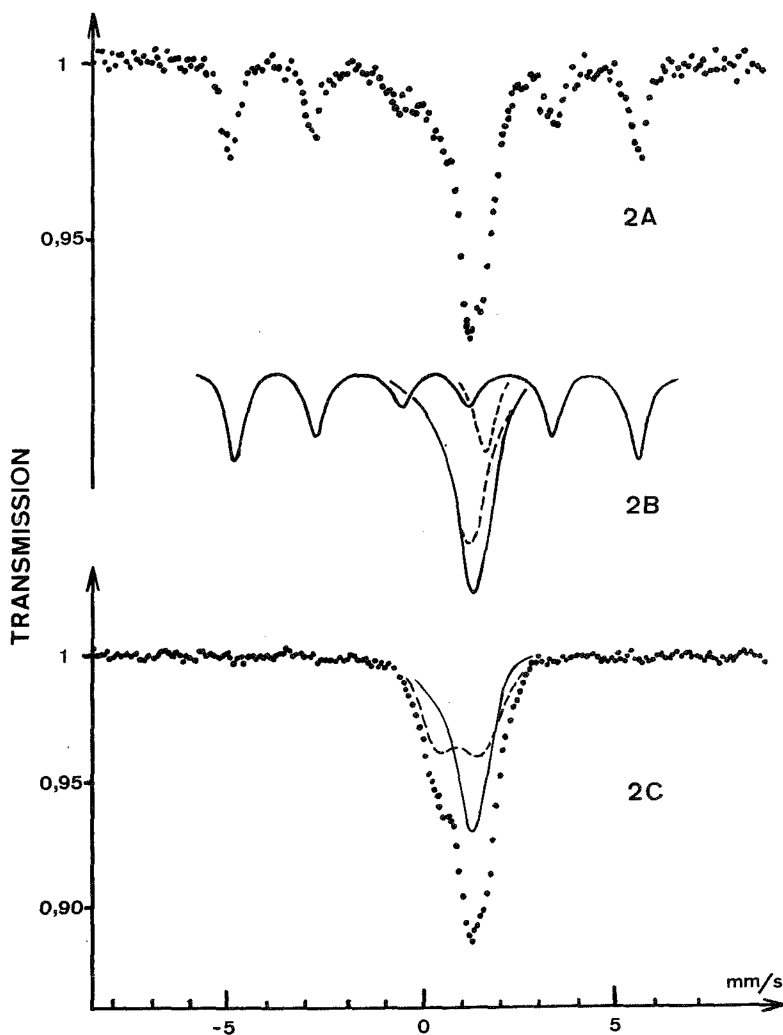



Fig. 2. — Spectre R. G. N. en présence d'hydrogène du solide réduit : 2 A, spectre brut; 2 B, décomposition du spectre. 2 C, Spectre R. G. N. du catalyseur désorbé et décomposition de son élément central.

Nous décrivons ici les premiers résultats que nous-mêmes avons obtenus sur le même système par R. G. N. en liaison avec des études d'adsorption, thermodésorption et magnétisme [2]. Les valeurs des déplacements isomériques (δ) sont donnés par rapport au nitroprussiate de sodium.

Le produit de départ est préparé par décomposition thermique à l'air pendant 24 h à 450°C d'un hydroxyde coprécipité d'une solution des nitrates de magnésium et de $Fe^{3+}$. Il contient environ 5 % de fer élément. Ses spectres R. G. N. d'absorption à température ambiante et à 4,2 K, par rapport à une source $^{57}Co/Cr$, sont représentés sur les figures 1 A et 1 B respectivement. Le premier a la forme d'un doublet symétrique, centré sur 0,45 $mm.s^{-1}$ avec un écartement de 0,70 $mm.s^{-1}$ et une largeur de raie de 0,9 $mm.s^{-1}$, qui peut être dû à divers composés de $Fe^{3+}$. Quelques précisions sont obtenues grâce à l'expérience à basse température : le sextet apparu correspond à deux champs magnétiques internes de 460 et 430 kOe, ou à une répartition de valeurs comprises entre ces deux-là. Un effet quadrupolaire paraît exister. Il s'agirait alors de β-FeOOH avec une contribution importante de champs superficiels nettement inférieurs à la valeur de 480 kOe indiquée pour le solide massif [([3]), ([4])]. La dispersion sur un support basique stabiliserait l'oxyhydroxyde qui à l'état massif ne subsiste pas après un traitement prolongé au-dessus de 400°C ([3]). L'élément central qui occupe environ le tiers de la surface du spectre 1 B peut avoir plusieurs provenances.

La réduction à 650°C sous un courant de $H_2$ de 1 atm pendant 14 h conduit au spectre de la figure 2 A, pris à température ambiante et sous $H_2$, dont la décomposition par calcul est représentée en 2 B. Du fer métallique se manifeste par son sextet habituel, ce qui signifie qu'il constitue des particules de taille supérieure à 13 nm ([5]). La surface correspondante du spectre occupe la fraction 0,50 de l'aire totale, pour une réduction en métal incomplète selon les mesures d'aimantation à saturation ([2]). La raie centrale est dissymétrique et peut être constituée des deux composantes figurées en pointillé : la première avec $\delta = 1{,}10$ $mm.s^{-1}$ est caractéristique de $Fe^{2+}$ en position de substitution de $Mg^{2+}$ dans MgO, la seconde avec $\delta = 1{,}55$ $mm.s^{-1}$ pourrait provenir de $Fe^{+}$ en même site ([6]).

Quand on extrait l'hydrogène par un traitement sous vide de $10^{-5}$ Torr à 500°C durant 3 h, le spectre de R. G. N. pris à température ambiante et sans casser le vide se présente comme sur la figure 2 C.

Le sextet du fer métallique ferromagnétique n'est plus observable. L'élément central du spectre peut être analysé en admettant que le fer inséré dans MgO n'a pas été altéré, donc en reportant l'élément central du spectre 2 B. La soustraction donne le doublet.

Les travaux antérieurs publiés en ([1]), réalisés à la température même des expériences, font seulement état d'une diminution de la fraction superparamagnétique du fer métallique par désorption à 410°C sous hélium, par étude de la variation de la raie la plus intense du sextet. L'interprétation fournie était celle de la variation de l'anisotropie magnétique de surface, telle que l'a définie Néel ([7]). Nos catalyseurs sont préparés différemment, la teneur en fer est plus élevée, le taux de réduction plus faible, les particules plus grosses. Ils se comportent tout autrement : le départ d'hydrogène fait totalement disparaître le comportement ferromagnétique au cours d'une désorption de 3 h à 500°C sous vide. Une proportion très importante du fer se retrouve alors sous forme ionique (le doublet de la figure 2 C). La désorption d'$H_2$ favorise donc une oxydation des premières couches superficielles des particules de fer métallique. Cette interprétation corrobore les résultats des mesures magnétiques ([2]). L'ensemble de ces travaux sera présenté par ailleurs ([8]).

M. Jacques Chappert, chef du Groupe des Interactions hyperfines du C.E.N.G., a apporté son soutien à ces recherches et de fructueuses discussions.

(*) Séance du 7 avril 1975.

([1]) M. Boudart, J. A. Dumesic et H. Topsøe, Meeting in Gstaad on the *Physical Basis of Catalysis*, 1974, id., *J. Catal. et Surf. Sci.* (sous presse).

([2]) R. Dutartre et G. A. Martin, *React. Kinet. Katal. Lett.* (sous presse).

([3]) I. Dézsi, L. Keszthelyi, D. Kulgawczuk, B. Molnár et N. A. Eissa, *Phys. Status Sol.*, 22, 1967, p. 617.

([4]) W. Meisel et G. Kreysa, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 395, 1973, p. 31.

([5]) L. Weil, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 715.

([6]) J. Chappert, R. B. Frankel et A. Misetich, *Phys. Rev.*, 179, 1969, p. 578.

([7]) L. Néel, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1468.

([8]) P. Bussière, R. Dutartre, G. A. Martin et J. P. Mathieu, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

*Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.,*
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne*

et

*Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
*Groupe des Interactions hyperfines,*
B. P. n° 85, Centre de Tri,
38041 *Grenoble Cedex.*

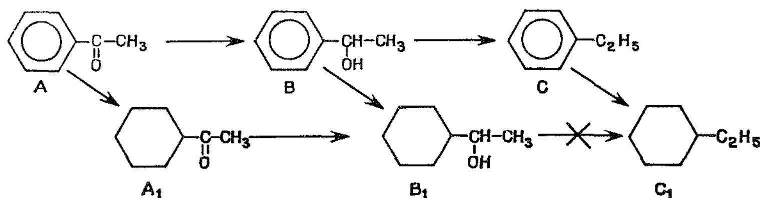
CATALYSE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrogénation catalytique de l'acétophénone sur* $Pt/SiO_2$. Note (*) de MM. **Patrick Geneste** et **Yves Lozano**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude de l'hydrogénation catalytique de l'acétophénone sur $Pt/SiO_2$ à 5 % a permis de mettre en évidence l'influence de divers facteurs et de proposer un mécanisme qui fait intervenir une adsorption sur des centres actifs indépendants.

Les études d'hydrogénations catalytiques de composés carbonylés effectuées précédemment ont permis de préciser l'influence des conditions expérimentales telles que le choix du catalyseur, du solvant, du milieu réactionnel [(1) à (4)].

L'acétophénone est particulièrement utilisée [(5) à (8)] comme substrat d'hydrogénation : tous les produits formés sont bien connus, leur synthèse est facile, ils se prêtent parfaitement à une analyse chromatographique. Utilisant ce substrat, nous avons donc entrepris de déterminer la forme algébrique de l'équation de la vitesse d'hydrogénation en précisant l'influence des divers facteurs.

Le schéma réactionnel global peut s'écrire ainsi :




CHOIX DU CATALYSEUR. — Nous avons choisi comme catalyseur $Pt/SiO_2$ à 5 % de platine parmi tous les catalyseurs classiques d'hydrogénation (9) parce qu'il nous a permis dans les conditions standard d'obtenir surtout les produits B et C donc avec seulement des traces de produits d'hydrogénation du groupe phényle. D'autre part, ses propriétés mécaniques sont intéressantes.

CHOIX DU SOLVANT. — Les résultats publiés font apparaître le rôle très important joué par le solvant dans les réactions d'hydrogénation catalytique des carbonyles. En particulier, les solvants hydroxylés donnent les vitesses d'hydrogénation les plus élevées mais ils interviennent sur la spécificité et jouent même le rôle d'inhibiteur : dans l'éthanol par exemple, la cétone ne donne que l'alcool ou l'alcool et l'éther selon que le milieu est basique (10) ou acide [(11), (12)].

Nous avons choisi le cyclohexane car avec ce dernier, l'hydrogénation conduit aux produits B et C, alcool aromatique et éthylbenzène avec formation faible de produits d'hydrogénation du phényle.

CINÉTIQUE D'HYDROGÉNATION A PRESSION ORDINAIRE $P_{H_2} = 1$ atm. — La figure 1 montre les variations de la composition du mélange réactionnel en fonction du temps.

On peut constater que dans les conditions expérimentales utilisées :

– les produits d'hydrogénation du cycle $A_1$ et $B_1$ sont formés en faibles proportions;

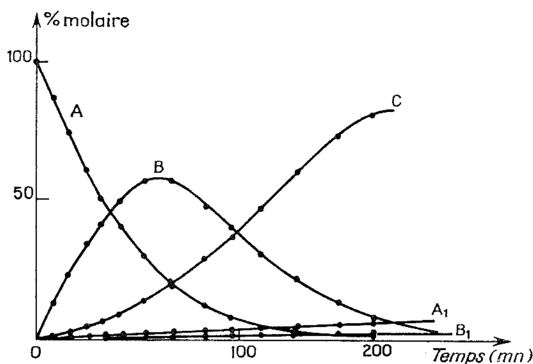



Fig. 1

*Conditions* : catalyseur 806,3 mg; acétophénone 678,4 mg; solvant : 20 cm³ cyclohexane; *t* : 21°C.

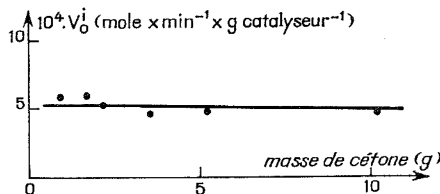



Fig. 2

– la vitesse d'hydrogénation de l'acétophénone reste constante jusqu'à plus de 40 % du degré de conversion : l'ordre est pseudo zéro en cétone. Ceci est d'ailleurs vérifié en modifiant la concentration initiale de cétone. La vitesse initiale $V_0^i$ varie peu, comme on peut le constater sur la figure 2.

Ensuite, la loi de variation de la concentration en cétone n'est plus en fonction simple du temps et correspond à un ordre différent de zéro.

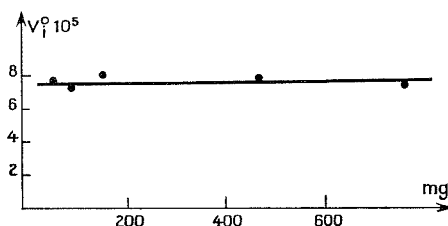
L'étude de l'hydrogénation des composés B, C, $A_1$ et $B_1$ pris tour à tour comme substrats d'hydrogénation a permis de vérifier le schéma réactionnel et en particulier le fait que l'hydrogénolyse de l'alcool insaturé $B_1$ pour donner $C_1$ n'est pas possible alors qu'on passe au contraire de B à C. Ce résultat est tout à fait en accord avec la facilité de l'hydrogénolyse des arylméthanols ([13]).

Les hydrogénations individuelles et compétitives regroupées dans le tableau ci-après ont permis de mettre en évidence le rôle important joué par le noyau phényle. En particulier, en présence d'acétophénone, de phényl-1 éthanol ou d'éthylbenzène la réactivité du carbonyle de l'acétylcyclohexane se trouve fortement affectée.

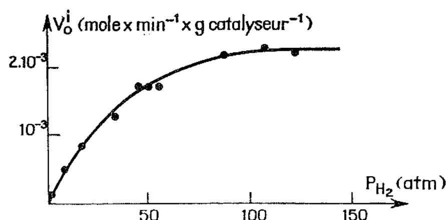
TABLEAU

| | Substrats | Température (C°) | $10^{+6} V_i^o$ (mole.mn$^{-1}$) (g cat$^{-1}$) | Ordre initial | Énergie apparente d'activation (Kcal/mole) |
|---|---|---|---|---|---|
| A | Acétophénone | 24 | 85,8 | 0 | 4,2 |
| B | Phényl-1 éthanol | 31 | 44,9 | 0 | 4,0 |
| $A_1$ | Acétylcyclohexane | 24 | 368 | 1 | 10,3 |
| $B_1$ | Cyclohexyl-1 éthanol | 31 | 0 | – | – |
| A | Acétophénone | 24 | 73,1 | – | – |
| $A_1$ | Acétylcyclohexane | | 0,7 | – | – |
| B | Phényl-1 éthanol | 24 | 32,6 | – | – |
| $A_1$ | Acétylcyclohexane | | 5,2 | – | – |
| C | Éthylbenzène | 24 | 10,3 | – | – |
| $A_1$ | Acétylcyclohexane | | 16,7 | – | – |

INFLUENCE DE LA MASSE DU CATALYSEUR. — La vitesse initiale d'hydrogénation de l'acétophénone est pratiquement indépendante de la masse de catalyseur :




INFLUENCE DE LA PRESSION D'HYDROGÈNE :




La précision des résultats expérimentaux ne nous a pas permis de déterminer la valeur de α. Le lissage des droites obtenues en portant $1/V_0^i$ en fonction de $P_{H_2}$ ($\alpha = 1$) ou de $\sqrt{P_{H_2}}$ ($\alpha = 1/2$) donne les mêmes coefficients de corrélation ($r = 0{,}97$).

On remarque par ailleurs que la pression d'hydrogène influe sur la sélectivité. Le processus réactionnel $A \rightarrow B \rightarrow C$ se transforme en $A \rightarrow B \rightarrow B_1$ aux pressions élevées en hydrogène.

ADSORPTION COMPÉTITIVE OU NON COMPÉTITIVE DE L'HYDROGÈNE ET DE LA CÉTONE. — Les résultats expérimentaux sont en faveur d'une adsorption non compétitive entre la cétone et l'hydrogène : si l'on porte $C_A^0/V_0^i$ en fonction de $C_A^0$, la représentation obtenue est linéaire.

CONCLUSION. — Si l'on suppose que l'étape limitante est la réaction entre les espèces adsorbées, les adsorptions et les désorptions s'effectuant selon la loi de Langmuir sur des centres actifs indépendants, l'ensemble de ces résultats nous permet dans le cas de l'acétophénone de proposer une équation de vitesse de la forme

$$v = -\frac{1}{m}\frac{dC_A}{dt} = k\,\frac{b_A\,C_A}{1+b_A\,C_A}\,\frac{[b_{H_2}\,P_{H_2}]^\alpha}{1+[b_{H_2}\,P_{H_2}]^\alpha},$$

$C_A$, nombre de moles d'acétophénone; $P_{H_2}$, pression d'hydrogène; $k$, $b$, constantes de vitesse et d'adsorption; $m$, masse de catalyseur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La détermination des pourcentages des espèces chimiques a été effectuée par l'intermédiaire d'abaques d'étalonnages sur un appareil de CPV « Girdel » 3 000 équipé d'une colonne « Carbowax » 20 M dans les conditions suivantes : gaz vecteur $N_2$ : 30 $cm^3$/mn, programmation de 70 à 200°C à 10°C/mn.

(*) Séance du 10 mars 1975.

(1) S. MITSUI, H. SAITO, Y. YAMASHITA, M. KAMINAGA et Y. SENDA, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 1531.

(2) L. Kh. FREIDLIN, N. V. BORUNOVA, S. S. DANIELOVA, A. S. NEKRASOV et L. I. GVINTER, *Izv. Akad, Nauk. S.S.S.R.*, Ser. Khim., 10, 1969, p. 2290.

(3) E. BREITNER, E. ROGINSKI et P. N. RYLANDER, *J. Org. Chem.*, 24 (2), 1959, p. 1855.

(4) J. W. BURNJEAM et E. J. EISENBRAUM, *J. Org. Chem.*, 36 (5), 1971, p. 737.

(5) A. M. TABER, N. S. BARINOV, B. D. POLKOVNIKOV, A. A. BALANDIN, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.* Ser. Khim., 5, 1964, p. 904.

(6) G. V. ISAGULYANTS, N. V. BORUNOVA, L. Kh. FREIDLIN, S. S. DANIELOVA et L. I. KOVALENKO, *Bull. Acad. Se. U.S.S.R.*, 21 (7), 1972, p. 549.

(7) G. CSOMONTANYI, M. NETTA et M. BALMEZ, *Rev. roum. Chim.*, 18 (8), 1973, p. 1367.

(8) L. Kh. FREIDLIN, N. V. BORUNOVA, L. I. GUINTER, S.S. DANIELOVA et R. N. BADAKH, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R.*, 8, 1970, p. 1692.

(9) M. FREIFELDER, T. ANDERSON, YEW HAYNG et V. PAPENDICK, *J. Pharm. Sc.*, 53 (8), 1964, p. 967.

(10) H. VAN BEKKUM, A. P. G. KIEBOOM, J. G. VAN DE PUTTE, *Rec. Trav. chim. Pays Bas*, 88, 1969, p. 52.

(11) M. ACKE et M. ANTEUNIS, *Bull. Soc. chim. Belges*, 74, 1965, p. 41.

(12) P. E. PETERSON et C. CASEY, *J. Org. Chem.*, 29 (8), 1964, p. 2325.

(13) P. N. RYLANDER, *Catalytic Hydrogenation over Platinium Metals*, A. P., New York, 1967.

*Laboratoire de Chimie organique,*
*Physique appliquée LA.*30,
*E.N.S.C.M.*, 8, *rue Ecole-Normale,*
34075 *Montpellier Cedex*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles phases cristallines du tellure IV dans le système* $Fe_2O_3$-$TeO_2$. Note (*) de MM. **René Astier, Etienne Philippot, Jacques Moret** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux phases cristallines ont été identifiées dans le système $Fe_2O_3$-$TeO_2$. Leurs données radiocristallographiques ont été établies. La structure de $Fe_2O_3$-$TeO_2$ a été résolue et les propriétés magnétiques indiquées.

Si depuis quelques années les études sur la coordination du tellure IV par les atomes d'oxygène ont fait l'objet de travaux plus nombreux, Zemann [1], Moret [2], Lindqvist [3] et Meunier [4], il demeure cependant encore de nombreux points à mieux préciser, en particulier essayer de mieux connaître les divers types possibles de polyèdres de coordination du Te IV et les modes d'arrangement de ces polyèdres, définir l'action stéréochimique du doublet libre porté par l'atome de Te IV et les propriétés physiques qui peuvent en découler.

Aussi nous avons entrepris dans ce sens, une étude assez large de systèmes mettant en jeu le tellure IV. Nous rendons compte ici des résultats obtenus dans le système $Fe_2O_3$-$TeO_2$. Deux méthodes de préparation des composés cristallisés sont mis en jeu : synthèse à l'état solide sous courant de gaz inerte et synthèse sous pression par voie hydrothermale.

La première méthode nous a permis d'isoler outre le composé $Fe_2O_3$, $4TeO_2$ dont la structure aurait été établie récemment [5], les combinaisons $Fe_2O_3$, $TeO_2$ et $Fe_2O_3$, $TeO_2$.

Par la deuxième méthode nous avons mis en évidence une deuxième variété cristalline de la phase $Fe_2O_3$, $4TeO_2$.

Le tableau I rassemble les données radiocristallographiques de deux des phases nouvelles et de $Fe_2O_3$, $4TeO_2$ déjà connu et pour lequel nos propresr ésultats sont en accord avec ceux publiés.

TABLEAU I

| *a* | *b* | *c* | α | β | γ | Z | Groupe d'espace |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Fe_2O_3$, $TeO_2$ | | | | |
| 7,665 (2) | 4,934 (3) | 10,815 (3) | – | 103,10 (2)° | – | 4 | $P_1$ 2/*c* |
| | | | $Fe_2O_3$, 4 $TeO_2$ | | | | |
| 7,393 (6) | 5,112 (3) | 8,993 (9) | 102,01 (4)° | 96,48 (5)° | 119,00 (4)° | 1 | $P_1$ ou $P_{\bar{1}}$ |
| | | | $Fe_2O_3$, 4 $TeO_2$ | | | | |
| 11,88 | 6,95 | 14,13 | – | 123°44′ | – | | – |
| | | | $Fe_2O_3$, 3 $TeO_2$ | | | | |
| 9,505 (4) | 7,503 (9) | 11,003 (9) | – | – | – | 4 | Pbma ou $Pb2_1a$ |

Les tableaux II et III groupent pour les deux premiers composés les intensités relatives, les distances interréticulaires et les indexations des raies les plus significatives des spectres de diffraction X des diagrammes de poudre.

$Fe_2O_3$, $TeO_2$ a fait l'objet de notre part d'une étude structurale complète sur laquelle un mémoire détaillé est en cours de rédaction. Le coefficient de reliabilité, $R = \Sigma \mid F_0 \mid - \mid F_c \mid\mid / \Sigma F_0$, converge vers 0,04 en fin d'affinement.

TABLEAU II

$Fe_2O_3$, $4TeO_2$ *triclinique*

| *h* | *k* | *l* | *d* | I | *h* | *k* | *l* | *d* | I | *h* | *k* | *l* | *d* | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1.. | 8,5174 | 60 | −1 | −1 | 2.. | 2,8531 | 52 | 2 | 1 | 0.. | 2,0605 | 15 |
| 0 | 1 | 0.. | 4,2612 | 100 | −2 | 1 | 2.. | 2,7769 | <10 | −3 | 0 | 3.. | 1,9270 | 10 |
| 0 | 0 | 2.. | 4,2586 | | 2 | 0 | 1.. | 2,7260 | 20 | 1 | 0 | 4.. | 1,8779 | 30 |
| −1 | 0 | 2.. | 4,0192 | 10 | 2 | −1 | 2.. | 2,6920 | <10 | 1 | −2 | 4.. | 1,8503 | <10 |
| 0 | −1 | 2.. | 3,6066 | 20 | 0 | 1 | 2.. | 2,6394 | 65 | 4 | −1 | 0.. | 1,8066 | 15 |
| −2 | 1 | 0.. | 3,5647 | <10 | 1 | −2 | 1.. | 2,5221 | <10 | 0 | −2 | 4.. | 1,8033 | |
| −1 | 1 | −2.. | 3,4937 | 50 | 2 | −2 | 1.. | 2,4642 | 20 | 4 | −2 | 0.. | 1,7824 | <10 |
| −2 | 1 | 1.. | 3,3259 | 50 | −1 | −1 | 3.. | 2,4564 | | 0 | −1 | 5.. | 1,7779 | |
| −2 | 1 | −1.. | 3,2520 | <10 | −3 | 1 | 1.. | 2,4298 | 10 | −1 | 0 | 5.. | 1,7588 | 20 |
| −2 | 0 | 1.. | 3,2095 | 15 | −2 | 0 | 3.. | 2,4263 | | 1 | 2 | 0.. | 1,7562 | |
| −1 | 0 | −2.. | 3,1719 | 50 | −1 | 1 | 3.. | 2,3105 | 15 | −2 | 2 | 3.. | 1,7321 | <10 |
| 2 | 0 | 0.. | 3,1305 | <10 | 3 | −1 | 1.. | 2,2805 | <10 | 0 | 2 | 2.. | 1,7097 | <10 |
| −1 | −1 | 1.. | 3,0495 | <10 | −1 | 0 | 4.. | 2,1896 | | −3 | 2 | 3.. | 1,6799 | <10 |
| −1 | 1 | 2.. | 3,0001 | 40 | 0 | −2 | 2.. | 2,1887 | 35 | 2 | −3 | 2.. | 1,6782 | <10 |
| −2 | 0 | 2.. | 2,8905 | <10 | 0 | −1 | 4.. | 2,1876 | | 3 | −3 | 1.. | 1,6569 | 10 |
| 1 | 1 | 0.. | 2,8893 | | −2 | −1 | 1.. | 2,1622 | 15 | −3 | 3 | 0.. | 1,6388 | <10 |
| −1 | 0 | 3.. | 2,8694 | 30 | 1 | 1 | 2.. | 2,0988 | <10 | 4 | 0 | 0.. | 1,5653 | 10 |

TABLEAU III

$Fe_2O_3$, $TeO_2$

| *h* | *k* | *l* | *d* | I | *h* | *k* | *l* | *d* | I | *h* | *k* | *l* | *d* | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 2.. | 5,2667 | 30 | 3 | 0 | 0.. | 2,4886 | 40 | −2 | 1 | 5.. | 1,8880 | 20 |
| 0 | 1 | 1.. | 4,4685 | 60 | −3 | 0 | 2.. | 2,4773 | 40 | 4 | 0 | 0.. | 1,8664 | <10 |
| 1 | 1 | 0.. | 4,1165 | <10 | 0 | 2 | 0.. | 2,4672 | | 2 | 2 | 2.. | 1,8407 | 15 |
| −1 | 1 | 1.. | 4,0077 | 85 | −2 | 0 | 4.. | 2,4264 | <10 | −1 | 0 | 6.. | 1,8024 | 20 |
| 1 | 0 | 2.. | 3,9067 | 30 | 2 | 1 | 2.. | 2,4116 | <10 | 0 | 2 | 4.. | 1,8004 | 20 |
| −1 | 1 | 2.. | 3,4599 | 35 | 1 | 2 | 0.. | 2,3426 | <10 | −4 | 1 | 1.. | 1,7843 | 25 |
| −2 | 0 | 2.. | 3,4348 | 40 | 1 | 0 | 4.. | 2,3237 | <10 | −3 | 2 | 1.. | 1,7748 | 10 |
| −2 | 1 | 1.. | 3,0107 | 15 | 0 | 2 | 2.. | 2,2342 | <10 | −4 | 1 | 2.. | 1,7731 | |
| 2 | 1 | 0.. | 2,9770 | 10 | 3 | 1 | 0.. | 2,2220 | 10 | −2 | 0 | 6.. | 1,7486 | 15 |
| −1 | 1 | 3.. | 2,8533 | 60 | −2 | 1 | 4.. | 2,1774 | 15 | −3 | 1 | 5.. | 1,7114 | 15 |
| 2 | 0 | 2.. | 2,7642 | 20 | 3 | 0 | 2.. | 2,0756 | 10 | −1 | 1 | 6.. | 1,6930 | 10 |
| 2 | 1 | 1.. | 2,7382 | 100 | 0 | 2 | 3.. | 2,0187 | <10 | 4 | 0 | 2.. | 1,6457 | 40 |
| −1 | 0 | 4.. | 2,6813 | 10 | −2 | 2 | 2.. | 2,0039 | 15 | 1 | 0 | 6.. | 1,6287 | <10 |
| 0 | 0 | 4.. | 2,6333 | 25 | −1 | 1 | 5.. | 1,9783 | <10 | −3 | 0 | 6.. | 1,6176 | <10 |
| 1 | 1 | 3.. | 2,5204 | 10 | −4 | 0 | 2.. | 1,9000 | <10 | 0 | 2 | 5.. | 1,6021 | <10 |
| −2 | 1 | 3.. | 2,5050 | 10 | | | | | | | | | | |

Dans cette structure l'atome de tellure est tricoordiné suivant une pyramide à base triangulaire dont l'atome de tellure occupe le sommet et les oxygènes les trois sommets du triangle de base, la paire libre de l'atome de Te IV occupant la direction opposée au plan de base.

Ce polyèdre de coordination et les dimensions moyennes qui le caractérisent : longueur Te—O de 1,90 Å, angle O—Te—O de 94,7° sont comparables à celles des polyèdres de tellure tricoordiné par l'oxygène rencontré dans $BaTeO_3$, $H_2O$ ([6]),

$CuTeO_3$, $2H_2O$ [7], $ZnTeO_3$ [8], $CuTeO_3$ et $Cu_2Te_2O_5$ [3] les groupements $TeO_3$ individualisés de cette structure partagent leurs atomes d'oxygène avec les groupements de coordination des atomes de fer par l'oxygène.

Ces derniers polyèdres de coordination sont des octaèdres irréguliers de deux types avec des distances Fe—O moyennes de 2,03 Å pour le premier type et 2,01 Å pour le second.

La mise en commun de sommets et d'arêtes entre ces octaèdres conduit à des couplages entre atomes de fer responsable d'un comportement antiferromagnétique démontré par les courbes de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Une étude plus détaillée des corrélations structure propriétés magnétiques est envisagée ainsi que l'étude structurale des autres composés isolés dans ce système.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) Zemann, *J. Monatsh. Chem.*, 102, 1971, p. 1209-1216.

(2) J. Moret, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1972, Montpellier.

(3) O. Lindqvist, *Thèse*, Chalmers University of Technology, 1973, Göteborg, Sweden.

(4) Meunier, *Thèse*, Université de Bordeaux I, 1974, Bordeaux.

(5) F. Pertlik, *Tschermaks Mineral Petrogr Mitt*, 1972, 18 (1), p. 39-55 (Ger).

(6) B. Rottenster-Nielsen, R. Grönbaeck-Hazelle et S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, p. 3037-3042.

(7) A. Zemann et P. Zemann, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 698.

(8) K. Hanke, *Naturwiss.*, 53, 1966, p. 275 et 54, 1967, p. 199.

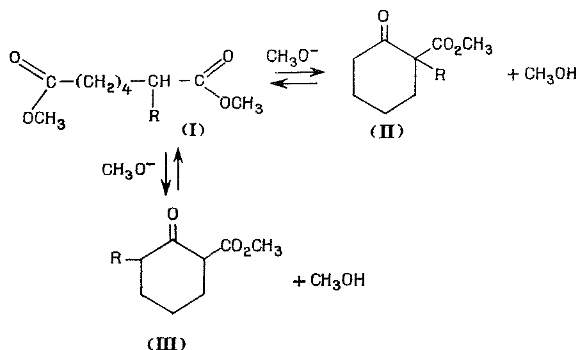
*Laboratoire de Chimie minérale C,*
*E. R. A.* 314, *Chimie des Matériaux,*
*place Eugène-Bataillon,*
*U. S. T. L.,*
34060 *Montpellier.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet de solvant sur la cyclisation de Dieckmann et sur la réaction inverse.* Note (*) de M. **Gérard Née** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les auteurs montrent que l'adjonction de DMSO à différentes fractions molaires au $CH_3ONa$ méthanolique permet d'obtenir à volonté et à l'état de grande pureté soit les β-cétoesters cyclohexaniques, alcoylés en 2 ou en 6, résultant de la cyclisation de Dieckmann, soit les esters piméliques correspondants résultant de la réaction inverse.

Dans le cadre d'une étude générale d'effet du milieu sur les vitesses des réactions et sur la position des équilibres chimiques nous avons été amenés à étudier, sous cet aspect, la cyclisation de Dieckmann et la réaction inverse. Ces deux réactions baso-catalysées dont le mécanisme est connu [1] ont une large application dans de nombreuses synthèses organiques [1]. Cependant, du fait de leur réversibilité, elles présentent l'inconvénient de conduire souvent à des mélanges [[1] à [5]].

Ainsi les composés monoalcoylés cycliques tels que (II), se transforment par l'intermédiaire des ω-diesters correspondants (I) en composés isomères (III).

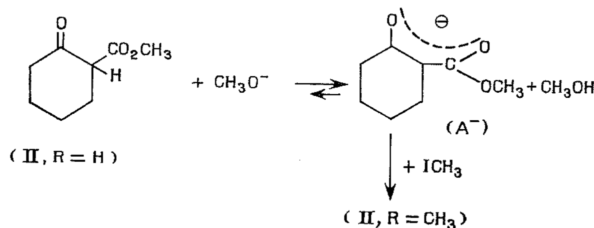



Nous sommes parvenus à maîtriser ces inconvénients en tenant compte du fait que la position de tels équilibres doit obligatoirement dépendre, entre autres, de l'activité du méthanol, c'est-à-dire de sa concentration $[CH_3OH]$ et de son coefficient d'activité $\gamma_{CH_3OH}$ ($a = C.\gamma$). On pouvait ainsi prévoir que toutes choses égales par ailleurs (température, concentration des réactifs) l'addition au méthanol d'une quantité suffisante de diméthylsulfoxyde (DMSO) doit provoquer le déplacement de chacun de ces deux équilibres vers le composé cyclique, car il est bien connu que le DMSO s'associe très énergiquement au méthanol et diminue ainsi son coefficient d'activité ($\gamma_{CH_3OH}$) [[6], [7]].

L'expérience a confirmé cette prévision, du moins sur les exemples que nous avons étudiés. En effet, en soumettant à l'action de $CH_3ONa$ (0,20 mole.$l^{-1}$) d'une part le pimélate de méthyle (I, R = H) (0,15 mole.$l^{-1}$) et d'autre part la 2-carbométhoxy cyclohexanone (II, R = H) (0,15 mole.$l^{-1}$) nous avons constaté que dans $CH_3OH$ pur l'équilibre est totalement déplacé en 148 h à 50°C, vers le système ouvert. Au

contraire, il est déplacé en 24 h à 100 % vers le composé cyclique, lorsque le solvant est constitué par un mélange de DMSO (90 % molaire) et de $CH_3OH$. Les réactions sont effectuées dans un thermostat à 50°C et sont suivies par CPG : le mélange réactionnel après traitement habituel ($H_2O$ acidulé, épuisement à l'éther) est analysé sur colonne SE 30 5 %, 2 mètres, à 120°C.

Si le mélange réactionnel obtenu en présence de DMSO (90 % molaire) est additionné, avant le traitement par l'eau, à un excès de $CH_3I$, la totalité de la cétone (II, R = H) est transformée en méthyl-2 carbométhoxy-2 cyclohexanone (II, R = $CH_3$) :




Ce résultat montrant que, dans ces conditions, le β-cétoester se trouve essentiellement sous forme d'anion ($A^-$), est en accord avec le fait bien connu, à savoir que la basicité apparente des solutions de méthylates alcalins croît extrêmement vite avec l'augmentation de la concentration en DMSO [(8), (9)]. Ainsi, a-t-il été constaté que si la concentration du DMSO passe de 0 à 90 % fraction molaire la basicité du $CH_3ONa$ 0,025 mole.$l^{-1}$ augmente, vis-à-vis des indicateurs classiques, de $10^6$ fois (8). Ce phénomène est dû essentiellement à la désolvatation par le DMSO de l'anion $CH_3O^-$ et partant à une augmentation considérable de son coefficient d'activité, $\gamma_{CH_3O^-}$, ainsi qu'à la diminution de l'activité du méthanol, d'où déplacement de l'équilibre acide-base vers la forme anionique de l'indicateur ou du substrat (II → $A^-$).

Partant de ces données nous avons élaboré une méthode qui permet d'obtenir les alcoyl-2 carbométhoxy-2 cyclohexanones (II, R = $CH_3$, $C_2H_5$, $C_3H_7$) avec des rendements de l'ordre de 90-95 % exempts de cétones isomères (III) et de diesters (I). Elle consiste à faire agir la carbométhoxy-2 cyclohexanone (II, R = H) sur $CH_3ONa$ en solution dans un mélange de DMSO (90 % fraction molaire) et de $CH_3OH$. Les molarités respectives en cétone et en base sont de 0,15 et 0,20 mole.$l^{-1}$. La solution est ensuite versée lentement dans un excès de RI ou de RBr (environ dix fois la quantité théorique) énergiquement agité. La réaction est immédiate. Après traitement habituel, la pureté du produit d'alcoylation est vérifiée par CPG, analyse centésimale et la RMN (*voir* tableau I).

TABLEAU I

*RMN de* II (*dans* $CCl_4$) *sur appareil* « *Varian* » T 60

| R | δ $CH_3$ | δ $COOCH_3$ |
|---|---|---|
| $CH_3$ | 1,20 (s) | 3,65 (s) |
| $C_2H_5$ | 0,80 (t) | 3,65 (s) |
| $n-C_3H_7$ | 0,97 (m) | 3,65 (s) |

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million par rapport au TMS pris comme étalon interne.

Les alcoyl-2 carbométhoxy-2 cyclohexanones (II) ainsi obtenues peuvent être quantitativement transformées en diesters α-monoalcoylés (I) correspondants par action de $CH_3ONa$ en solution dans un mélange de DMSO (70 % fraction molaire) et de $CH_3OH$ (30 % fraction molaire). La réaction est totale en 30 mn à 30°C (*voir* tableau II). Le traitement de l'α-méthyl pimélate de méthyle (I, R = $CH_3$) par une solution de $CH_3ONa$ dans un mélange de DMSO (90 % molaire) et de $CH_3OH$ (10 % molaire) conduit après 24 h à 50°C à la méthyl-6 carbométhoxy-2 cyclohexanone (III, R = $CH_3$) avec 95 % de rendement. On n'obtient qu'un seul stéréoisomère, probablement le *cis* qui est le plus stable.

TABLEAU II

*RMN de* I (*dans* $CCl_4$)

| R | δ $CH_3$ | δ $COOCH_3$ |
|---|---|---|
| $CH_3$ | 1,18 (d) | 3,60 (s) |
| $C_2H_5$ | 0,90 (t) | 3,60 (s) |
| $n-C_3H_7$ | 0,90 (m) | 3,60 (s) |

Mêmes conditions opératoires que pour les résultats exprimés dans le tableau I.

La conséquence pratique de la présente étude est la possibilité d'obtenir à volonté, grâce à un choix judicieux du solvant, soit les β-cétoesters (II) ou (III), soit les diesters (I).

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) J. P. Schaefer et J. J. Bloomfield, *Organic Reactions*, 15, 1967, p. 1.
(2) L. Nicole et L. Berlinget, *Canad. J. Chem.*, 40, 1962, p. 353.
(3) M. A. Gianturco, P. Friedel et A. S. Giammarino, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 1763; J. J. Bloomfield, P. V. Fenessey, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2273.
(4) S. N. Mahapatra, *Tetrahedron*, 11, 1960, p. 234.
(5) K. Sisido, Khitro Utimoto et T. Isida, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2781.
(6) A. J. Parker, *Quaterly Rev.*, 16, 1962, p. 163.
(7) A. J. Parker, *Adv. Org. Chem.*, 5, 1965, p. 1.
(8) R. Stewart, J. P. O. Donnell, D. J. Cram et B. Rickborn, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 917.
(9) Coetzee et Ritchie, *Solute-Solvent Interactions*, Marcel Dekker, 1969, p. 195.

*Groupe des Laboratoires du C. N. R. S.,*
8, *rue Henri-Dunant,*
94000 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constituants amers de* Perriera orientalis *Courchet* (*Simarubacées*) : *Hydroxy*-15 *klainéanone*. Note (*) de M[me] **Judith Polonsky**, **Zoïa Baskevitch-Varon** et M. **Maurice Debray**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Isolement à partir des écorces du tronc de *Perriera orientalis* Courchet (Simarubacées) d'un nouveau quassinoïde, $C_{20}H_{28}O_7$, auquel la structure **1** de l'hydroxy-15 klainéanone est attribuée.

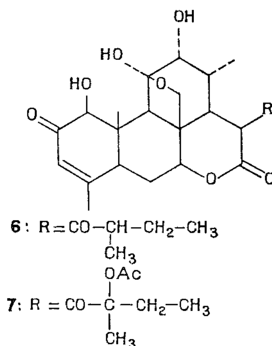
L'étude des écorces du tronc de *Perriera orientalis* Courchet (Simarubacée), originaire de Madagascar, nous a permis d'isoler un nouveau constituant amer.

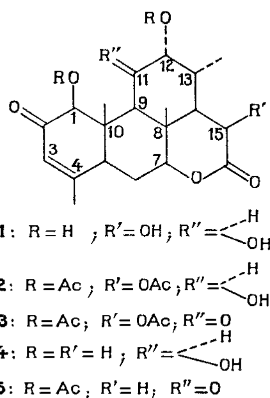
Dans cette Note, sont décrits les résultats qui conduisent à proposer la structure de l'hydroxy-15 klaineanone **1** à ce nouveau quassinoïde ([1]).

Les écorces (1,2 kg), délipidées par percolation à l'éther de pétrole, sont extraites plusieurs fois à l'eau bouillante; les extraits aqueux concentrés sous pression réduite sont épuisés, en continu, par du chloroforme. La chromatographie de l'extrait chloroformique (3,5 g) sur une colonne d'acide silicique/célite (4:1) fournit d'abord un mélange d'ailanthinone **6** et d'acétyl-2′ glaucarubinone **7**, quassinoïdes isolés auparavant, respectivement d'*Ailanthus altissima* et de *Perriera madagascariensis* ([1]).

Le composé le plus polaire, F = 221-224°, $[\alpha]_D + 70°$ ($c$ = 0,82; $CH_3OH$) a pour formule brute $C_{20}H_{28}O_7$ ($M^+$ à $m/e$ 380). Il s'agit d'un nouveau quassinoïde, l'hydroxy-15 klainéanone **1**. Sa structure ressort des données suivantes : son spectre ultraviolet présente un maximum à 241 nm (Log $\varepsilon$ = 4,01), caractéristique du cycle A des quassinoïdes tels que **4**, **6**, **7** et son spectre infrarouge (nujol) révèle des bandes à 1 660 $cm^{-1}$ (cétone $\alpha$, $\beta$ insaturée) et à 1 725 $cm^{-1}$ ($\delta$-lactone).

L'acétylation (anhydride acétique/pyridine) conduit au triacétate **2**, $C_{26}H_{34}O_{10}$ ($M^+$ à $m/e$ 506). Celui-ci possède un hydroxyle libre; il s'agit de l'hydroxyle $\beta$ axial en C-11, comme c'est le cas pour plusieurs quassinoïdes [klainéanone **4**, les brucéines **A** et **B**, etc. ([1])]. Oxydé par $CrO_3$ selon Jones, le triacétate **2** fournit le céto-acétate **3** non cristallisé dont le spectre de masse montre le pic moléculaire à $m/e$ 504 et des pics importants à $m/e$ 462 ($M^{\pm}$ 42) et $m/e$ 402 ($M^{\pm}$ 42-60).



TABLEAU

| Composés | Groupes méthyles C-4 | C-8 | C-10 | C-13 | $H_1$ | $H_3$ | $H_7$ | $H_9$ | $H_{11}$ | $H_{12}$ | $H_{15}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** (*) | 1,95<br>s e | 1,12<br>s | 1,5<br>s | 1,25<br>d<br>(J = 7) | 4,03<br>s | 6,06<br>m | 4,88<br>t<br>(J = 3) | (**) | 4,28<br>t | 3,78<br>t | 5,15<br>d<br>(J = 9) | |
| **2** | 1,95<br>s e | 1,17<br>s | 1,57<br>s | 1,02<br>d<br>(J = 7) | 5,28<br>s | 6,03<br>m | 4,71<br>(J = 3,5) | (**) | 4,36<br>t | 4,43 | 5,78<br>d<br>(J = 10) | 3 Ac : singulets<br>à 2,06; 2,11<br>et $2,16.10^{-6}$ |
| **3** | 1,95<br>s e | 1,20<br>s | 1,40<br>s | 1,06<br>d<br>(J = 7) | 5,13<br>s | 6,00<br>m | 4,60<br>t<br>(J = 3,5) | 3,32<br>s | – | 4,93<br>d | 6,03<br>d<br>(J = 11) | 3 Ac : singulets<br>à 2,00; 2,13<br>et $2,16.10^{-6}$ |
| **5** | 1,94<br>s e | 1,18<br>s | 1,42<br>s | 1,03<br>d<br>(J = 7) | 5,18<br>s | 6,01<br>m | 4,45<br>t<br>(J = 3,5) | 3,28 | – | 4,75 | | 2 Ac : singulets<br>à 2,01 et $2,13.10^{-6}$ |

Déplacements chimiques, exprimés en parties par million, des protons des composés **1**, **2**, **3**, **5** et quelques constantes de couplages exprimées en hertz.

(*) Solvant : $CDCl_3 + CD_3OD$.

(**) L'assignation du pic dû à ce proton n'est pas certaine.

Les déplacements chimiques des protons des composés **1**, **2**, **3** et ceux des protons du dérivé de la klainéanone **5** sont consignés dans le tableau. Ces données sont en bon accord avec les structures proposées. En particulier, la comparaison des spectres de composés **3** et **5** montre clairement que le nouveau quassinoïde a la structure de l'hydroxy-15 klainéanone **1**.

D'autre part, une étude spectrale détaillée du $^{13}C$ en abondance naturelle des quassinoïdes a été récemment faite (²). L'examen du spectre du $^{13}C$ du nouveau constituant amer confirme pleinement la structure **1** proposée. L'hydroxy-15 klainéanone est ainsi le premier quassinoïde qui possède un groupement méthyle en C-8 et un substituant en C-15.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(¹) J. Polonsky, *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Springer-Verlag, 30, 1973, p. 101.

(²) J. Polonsky, Z. Baskevitch, H. E. Gottlieb, E. W. Hagaman et E. Wenkert, *J. Org. Chem.*, 1975 (sous presse).

J. P. et Z. B.

*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
*C. N. R. S.,*
91190 *Gif-sur-Yvette*;

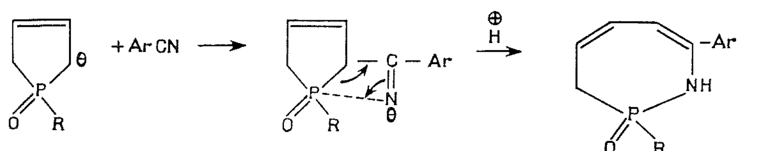
M. D.

*Centre ORSTOM,*
B. P. n° 5,
*Nouméa,*
*Nouvelle-Calédonie.*

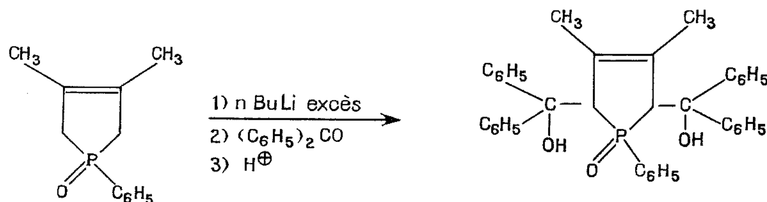
CHIMIE ORGANIQUE. — *Conversion directe des phospholènes en diaza-*1.3-*phospha-*2 *cyclononatriènes-*4.6.8. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Lampin**, **Henri Laurent** et **François Mathey**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction d'un nitrile aromatique sur un mélange 2/1 de *n*-BuLi et d'oxyde de phényl-1 phospholène-3 fournit directement des diaza-1.3-phospha-2 cyclononatriènes-4.6.8 avec un rendement de l'ordre de 3 à 5 %. Ces produits peuvent être alkylés sur l'azote par réaction avec NaH+MeI ou $PhCH_2Br$.

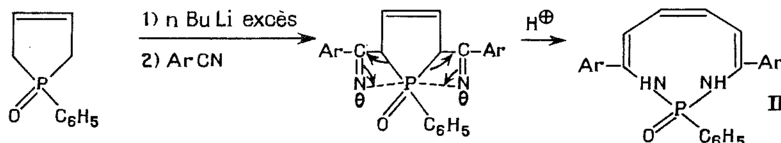
Lors de travaux précédents [(1)-(3)] nous avons décrit la réaction des nitriles aromatiques sur les dérivés monolithiés des oxydes de phospholènes-3 conduisant à une extension de cycle suivant le schéma ci-dessous :




D'autre part, nous avions montré auparavant, qu'en présence d'un *excès* de butyllithium, la benzophénone se bicondensait sur l'oxyde de phényl-1 diméthy-3.4 phospholène-3 pour fournir le composé résultant formellement d'une bimétallation en 2.5 du noyau phospholène (4) :




Il s'avère maintenant qu'il est possible de généraliser ce phénomène de bicondensation aux nitriles aromatiques et d'obtenir ainsi en une étape, à partir des oxydes de phospholènes-3, des diaza-1.3- phospha-2 cyclononatriènes-4.6.8 :




Deux faits expérimentaux méritent d'être notés :

(*a*) La métallation des cycles à 7 chaînons du type I par le *n*-butyllithium suivie d'une réaction avec ArCN ne fournit pas les cycles à 9 chaînons de type II. La réaction étudiée ne se déroule donc pas en deux étapes.

(*b*) Nous n'avons réussi à isoler des produits du type II qu'au départ de l'oxyde de phényl-1-phospholène-3 (rendements 3 à 5 %). Des essais avec l'oxyde de phényl-1 diméthyl-3.4- phospholène-3 ont complètement échoué.

Les deux cycles à 9 chaînons ainsi préparés ont été caractérisés comme suit :

| IIa | | F 190°C C | N | H |
|---|---|---|---|---|
| *Analyse* $C_{24}H_{21}PON_2$ | théorie : | 74,98 | 5,51 | 7,29 |
| | trouvé : | 74,83 | 5,54 | 7,28 |

Le spectre de masse comprend le pic de l'ion moléculaire de *m/e* 384.

Le spectre infrarouge (en pastille dans KBr) comprend notamment 3 bandes à 3 410, 3 330 et 3 290 $cm^{-1}$ (NH) et une bande élargie et forte à 1 605 $cm^{-1}$ (C=C conjugué). On note l'absence de bandes C=O et C=N. Le spectre RMN ($CDCl_3$, TMS interne) comprend les phényles répartis en deux massifs centrés à $7{,}45.10^{-6}$ (13 protons) et $7{,}93.10^{-6}$ [2 protons ortho du P (O) Ph] et un système complexe de 4 protons oléfiniques et de 2 protons NH entre 5,18 et $6{,}22.10^{-6}$.

On note l'absence de protons saturés.

IIb — F 200°C

| | | C | H | N |
|---|---|---|---|---|
| *Analyse* $C_{30}H_{33}PO_7N_2$ | théorie : | 63,82 | 5,89 | 4,96 |
| | trouvé : | 63,93 | 5,95 | 4,87 |

Infrarouge : NH à 3 425 et 3 305 $cm^{-1}$; C=C conjugué à 1 620 $cm^{-1}$ avec épaulement à 1 610 $cm^{-1}$.

RMN : P (O) Ph : 2 protons ortho centrés à 7,85 et 3 protons méta-para centrés à 7,43.

$(MeO)_3C_6H_2$ : 4 protons ortho à 6,70 (pic fin) et 18 protons méthoxy à 3,82 et 3,88 (pics fins).

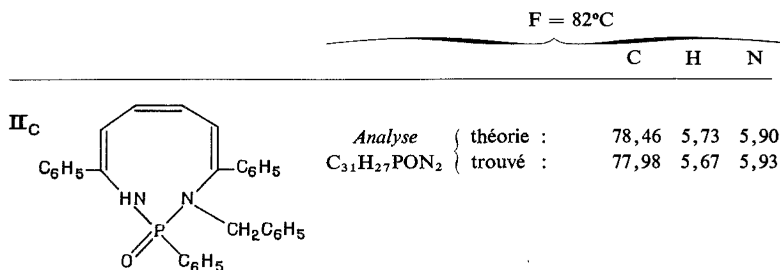
Les 4 protons oléfiniques du cycle et les 2 NH forment un système complexe entre 5,27 et $6{,}27.10^{-6}$.

Dans ce cas la RMN prouve sans ambiguïté que l'on a greffé deux motifs nitrile sur le noyau de phospholène.

Nous avons étudié quelques propriétés de ce nouveau type de cycle sur l'exemple de II *a*.

II *a* est très stable en milieu basique (même à 100°C dans NaOH 10 N pendant 12 h) mais se décompose rapidement en milieu acide (2 h à 50°C dans HCl N) en fournissant

un mélange complexe de produits. Il est possible d'alkyler II *a* sur l'azote en le métallant par NaH dans le diméthylformamide puis en traitant l'anion obtenu par $C_6H_5CH_2Br$ ou $CH_3I$. Dans le premier cas on obtient le dérivé monoalkylé II *c* et dans le deuxième cas le dérivé dialkylé II *d*. II *c* et II *d* sont caractérisés comme suit :

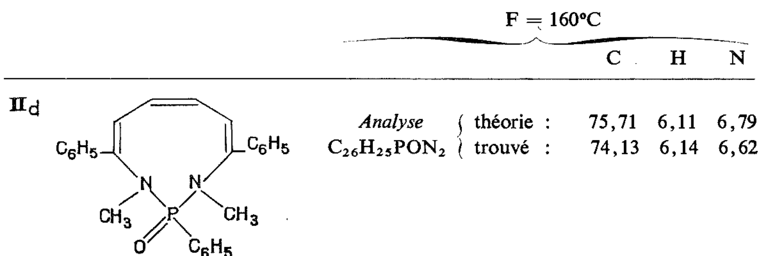



| | | F = 82°C C | H | N |
|---|---|---|---|---|
| *Analyse* $C_{31}H_{27}PON_2$ | théorie : | 78,46 | 5,73 | 5,90 |
| | trouvé : | 77,98 | 5,67 | 5,93 |

Le spectre de masse comprend le pic de l'ion moléculaire de *m/e* 474.

Le spectre infrarouge permet de vérifier la présence du NH : bandes à 3 454, 3 343 et 3 281 $cm^{-1}$. Les doubles liaisons conjuguées apparaissent à 1 602 $cm^{-1}$ avec épaulement à 1 622 $cm^{-1}$.

Le spectre RMN est compatible avec la formule mais ne fournit aucun renseignement supplémentaire.




| | | F = 160°C C | H | N |
|---|---|---|---|---|
| *Analyse* $C_{26}H_{25}PON_2$ | théorie : | 75,71 | 6,11 | 6,79 |
| | trouvé : | 74,13 | 6,14 | 6,62 |

Le produit semble un peu moins pur que les précédents (déficit sur C).

Le spectre de masse ne comprend pas le pic moléculaire mais seulement le pic *m/e* 382 (M-2 $CH_3$).

La dialkylation est donc prouvée essentiellement sur la base du spectre infrarouge : disparition des NH, C=C conjugués à 1 599 et 1 582 $cm^{-1}$ et du spectre RMN : pour 15 protons phényles centrés à 7,44 (13 protons) et 7,84 [2 protons ortho du P (O) Ph], il y a 6 protons méthyles répartis en deux doublets de 3 protons à 2,98 ($J_{(H-P)}$ = 8,7 Hz) et 2,50 ($J_{(H-P)}$ = 5 Hz). Les 4 protons oléfiniques du cycle forment un système complexe entre 4,87 et $6,25.10^{-6}$.

La présence des deux méthyles inéquivalents peut s'interpréter de deux façons :

(1) Le produit est un mélange 50/50 de deux conformères;

(2) Le produit présente une conformation dissymétrique et les deux méthyles ont un environnement différent. Nous préférons la seconde hypothèse car il nous paraît peu vraisemblable que deux conformères de stabilités *a priori* différentes se forment en quantités rigoureusement équimoléculaires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Synthèse de* II *a et* II *b*. — On traite 0,1 mole d'oxo-1 phényl-1 phospholène-3 en solution dans 150 ml de tétrahydrofuranne par 100 ml d'une solution de *n*-butyllithium à 20 % dans l'hexane à une température de −70°C pendant 30 mn. On ajoute alors 0,15 mole de benzonitrile ou de 3.4.5-triméthoxybenzonitrile en solution dans 50 ml de tétrahydrofuranne. Puis on laisse revenir progressivement le mélange réactionnel à la température ambiante. On maintient à cette température pendant 4 h et on hydrolyse par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Après élimination des solvants, la phase aqueuse est extraite au chloroforme, la couche chloroformique est évaporée et le résidu est extrait en continu par l'éther. Après évaporation de l'éther on isole II *a* et II *b* par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant acétate d'éthyle) et on les recristallise dans l'éther.

2. *Synthèse de* II *c* et II *d*. — Une solution de 0,05 mole de II *a* dans le diméthylformamide est traitée par 0,012 mole de NaH (en suspension dans l'huile). On chauffe ensuite 1 h à 50°C, on refroidit et on coule une solution de 0,014 mole de bromure de benzyle ou d'iodure de méthyle dans le diméthylformamide. Le mélange réactionnel est chauffé alors 24 h à 60°C puis hydrolysé. On élimine les solvants organiques et on extrait la solution aqueuse par du chloroforme. La couche organique est séchée puis évaporée à sec. On isole alors II *c* et II *d* par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluants : acétate d'éthyle pour II *c*, éther pour II *d*).

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) F. MATHEY et J.-P. LAMPIN, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1949.
(2) J.-P. LAMPIN et F. MATHEY, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 5367.
(3) L. EBERHARD, J.-P. LAMPIN et F. MATHEY, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 2909.
(4) J.-P. LAMPIN, F. MATHEY et B. BARTET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 317.

J. P. L. et F. M. :
*Institut national*
*de Recherche chimique appliquée*,
91710 *Vert-Le-Petit;*

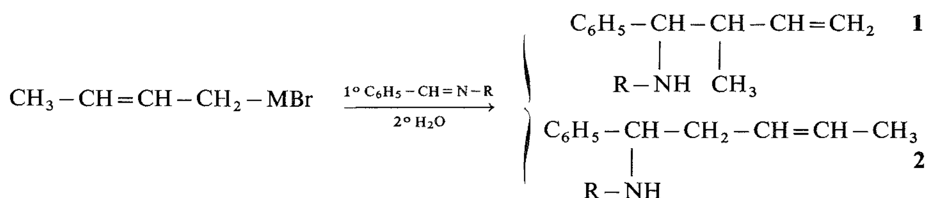
H. L. :
*Société d'Études biologiques*
*et chimiques*,
91710 *Vert-Le-Petit.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie comparée de la réaction entre divers organométalliques issus du bromure de crotyle et quelques bases de Schiff.* Note (*) de MM. **Radhouane Arous Chtara**, **Jean-Louis Moreau** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

La stéréochimie de la réaction entre les organométalliques issus du bromure de crotyle et les bases de Schiff du type $C_6H_5-CH=N-R$ est étudiée en fonction de la nature du métal et du groupe R. Dans les cas du magnésium et du zinc, la stéréochimie n'est sensible qu'à la nature du groupe R, la proportion de l'isomère *thréo* augmentant avec l'encombrement de ce groupe R. En revanche, dans le cas des condensations organolithiennes, l'isomère *thréo* est toujours obtenu de façon prépondérante. Enfin, les synthèses organoaluminiques sont peu stéréosélectives.

De nombreuses publications rapportent l'obtention d'amines secondaires par action des bases de Schiff sur les organométalliques. Par contre, exception faite pour la réaction de Reformatsky ([1]) et pour la condensation des organomagnésiens avec une imine possédant déjà un centre asymétrique ([2]), il ne semble pas que le déroulement stérique de ces réactions ait été abordé. Nous avons donc entrepris cette étude et ce travail fait suite à ceux que nous avons déjà effectués dans des séries diverses [([3]), ([4])].

Nous comparons ici les résultats obtenus lors de la réaction entre divers organométalliques issus du bromure de crotyle (M = Mg, Zn, Li ou Al) et quelques bases de Schiff de formule générale $C_6H_5-CH=N-R$. Ce type de condensation a été étudié par L. Miginiac et coll.; ils obtiennent soit l'amine ramifiée **1**, soit l'amine linéaire **2** ou bien un mélange de ces deux amines ([5]),

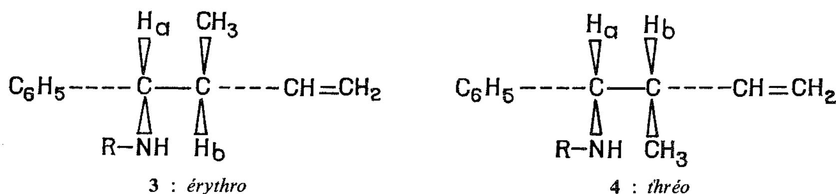



De plus, ils montrent que la réaction est réversible, l'amine linéaire **2** est thermodynamiquement plus stable et s'accumule avec la durée du temps réactionnel ([6]).

Dans nos conditions opératoires, quels que soient le métal de l'organométallique et l'aldimine, nous avons obtenu uniquement l'amine ramifiée **1**, à la précision près de la spectrographie infrarouge et de RMN. Cette amine **1** est un mélange de diastéréoisomères *érythro* **3** et *thréo* **4** dont les spectres de RMN présentent des déplacements chimiques très différents, notamment pour le proton $H_a$, ce qui permet un dosage aisé sur ce signal; le tableau I rassemble ces caractéristiques de RMN.

La stéréochimie observée (tableau II) peut dépendre de la nature du métal. Le magnésien et le zincique ont un comportement analogue : les proportions respectives de **3** et **4** dépendent alors essentiellement de la nature du groupe R. Dans le cas de la synthèse organolithienne, l'isomère *thréo* est toujours obtenu de façon prépondérante. Enfin, avec l'organoaluminique, on n'observe pratiquement pas de stéréosélectivité.

Les produits isolés sont-ils les produits cinétiques ? L'absence de l'isomère linéaire **2** est déjà une indication en faveur de cette hypothèse. De plus, nous avons constaté, sur plusieurs exemples, que la modification du temps de contact des réactifs ne modifiait pas les pourcentages respectifs des deux diastéréoisomères, seul le rendement global étant




**3** : *érythro* **4** : *thréo*

Tableau I

| R | *Erythro* : 3 $\delta_{H_a}$ ($10^{-6}$) | $J_{H_aH_b}$ (Hz) | *Thréo* : 4 $\delta_{H_a}$ ($10^{-6}$) | $J_{H_aH_b}$ (Hz) |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | 3,38 | 5,0 | 3,08 | 8,4 |
| $C_2H_5$ | 3,50 | 5,2 | 3,22 | 8,3 |
| $(CH_3)_2CH$ | 3,59 | 5,1 | 3,35 | 8,3 |
| $(CH_3)_2CH-CH_2$ | 3,46 | 5,0 | 3,17 | 8,4 |
| $C_6H_5$ | 4,24 | 4,6 | 3,98 | 6,6 |

Solvant : $CCl_4$; référence interne : TMS.

affecté. Enfin, sur des exemples connus pour lesquels la réversibilité se manifeste rapidement ([6]), nous n'avons pas observé, dans nos conditions réactionnelles, d'équilibration entre les amidures : à cet effet, nous sommes partis de mélanges d'amines **3** et **4** différents de ceux obtenus au cours de la réaction de formation; après transformation en amidures, puis hydrolyse, les mélanges d'amines **3** et **4** ont été récupérés sans changement.

Il est encore trop tôt pour interpréter les résultats du tableau II; aussi nous poursuivons l'étude de ces réactions sur d'autres exemples.

Tableau II

| R / M | Mg Rdt (%) | Mg *Thréo* (%) | Zn Rdt (%) | Zn *Thréo* (%) | Li Rdt (%) | Li *Thréo* (%) | Al Rdt (%) | Al *Thréo* (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | 69 | 36 | 84 | 37 | 95 | 80 | 55 | 46 |
| $C_2H_5$ | 66 | 59 | 85 | 65 | 91 | 79 | 65 | 46 |
| $(CH_3)_2CH$ | 66 | 62 | 60 | 50 | 88 | 69 | 48 | 50 |
| $(CH_3)_2CH-CH_2$ | 65 | 72 | 78 | 74 | 74 | 85 | 38 (*) | 37 |
| $C_6H_5$ | 48 | 53 | 85 | 55 | 86 | 54 | 30 | 66 |

(*) On isole également $C_6H_5-CH_2-NH-CH_2-CH(CH_3)_2$ (Rdt ~ 12 %).

Les amines **3** et **4** ont été identifiées par comparaison de leur spectre de RMN avec les spectres d'échantillons authentiques; ceux-ci résultent de la semi-hydrogénation catalytique des amines β-acétyléniques $C_6H_5-CH(NHR)CH(CH_3)C\equiv CH$ dont nous avons établi les structures précédemment ([3]).

MODE OPÉRATOIRE SOMMAIRE. — La préparation des organométalliques est usuelle. Les conditions de réaction avec les imines sont les suivantes : Mg, 24 h à 0°C; Zn ou Li, 24 h à −30°C; Al, 24 h à 20°C.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) (a) H. B. KAGAN, J. J. BASSELIER et J. L. LUCHE, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 941; (b) J. L. LUCHE et H. B. KAGAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3500; (c) J. L. LUCHE et H. B. KAGAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1680; (d) F. DARDOIZE, J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 233; (e) J. L. LUCHE et H. B. KAGAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2260; (f) F. DARDOIZE, J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1668.

(2) R. A. GRACHEVA, E. A. VSEMIRNOVA et V. M. POTAPOV, *Zh. Org. Khim.*, 10, 1974, p. 557.

(3) (a) J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2015; (b) J. L. MOREAU, *Thèse*, Paris, 1973; (c) J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975 (sous presse).

(4) J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1201.

(5) L. MIGINIAC et B. MAUZE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3832.

(6) B. MAUZE et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1832.

*Université Pierre et Marie Curie,*
*Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Bât. F, 11, *quai Saint-Bernard,*
75230 *Paris Cedex* 05.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation d'une méthode de chromatographie frontale pour la mesure des quantités de soluté adsorbé à l'interface solide-liquide.* Note (*) de MM. **Jean Briant**, **Dominique Belot** et **Jean-Claude Hipeaux**, présentée par M. Edmond A. Brun.

La chromatographie frontale permet une étude relativement aisée et précise de l'absorption sur solide de différents produits, à partir de solution. Un appareillage utilisant cette méthode a été mis au point pour fonctionner jusqu'à 250°C. L'étude de l'adsorption de différents esters sur alumine a été entreprise. Un exemple de résultats est donné.

L'adsorption de produits polaires sur un solide, à partir de solutions en milieu hydrocarbure, est à la base de l'action de nombreux additifs d'huiles lubrifiantes. L'étude de ceux-ci nous a conduits à la mise au point d'un appareillage permettant la mesure de la

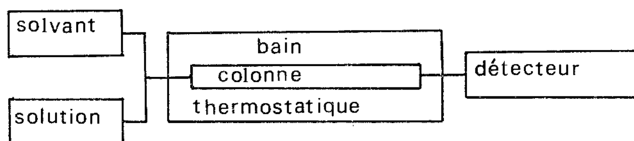
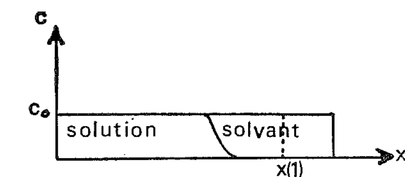



Schéma du montage

Fig. 1




Evolution du front de soluté dans la colonne

Fig. 2

quantité adsorbée d'un soluté sur un solide, en fonction de sa concentration dans la phase liquide. Cet appareillage est basé sur une méthode de chromatographie frontale et a été utilisé pour l'étude de l'adsorption d'esters sur une alumine, à partir de solutions de ces produits en milieu hydrocarbure ([1]). Nous décrirons succintement l'appareillage et la méthode expérimentale utilisés et présenterons un exemple de résultats.

L'appareillage comprend essentiellement une colonne de chromatographie, des pompes pour pousser le fluide au travers des colonnes, un détecteur pour déceler l'arrivée du soluté dans les effluents de la colonne. Les pompes sont de simples tubes où le liquide est poussé par un gaz sous pression. Un système de chicanes réduit la diffusion du gaz dissous ([2]).

Le solide sur lequel doit se faire l'adsorption (dans notre cas de l'alumine) est contenu sous forme de poudre dans une colonne de chromatographie (tube inox). Celle-ci est placée dans un thermostat à liquide dont la température peut varier de l'ambiante à 250°C (*fig.* 1).

Au début de l'expérience, la colonne est mise sous vide, puis remplie lentement de solvant de façon à éviter la formation de bulles d'air qui perturberaient le fonctionnement des détecteurs. Le solvant est ensuite poussé de manière régulière au travers de la colonne jusqu'à ce que le système revienne à sa température initiale, ce qui est mis en évidence par le détecteur. L'hydrocarbure est alors remplacé par une solution d'ester dans le même hydrocarbure dans notre cas (*fig.* 1). Du fait de l'adsorption du soluté sur l'alumine il se développe, au sein de la colonne, un front de soluté qui avance moins vite que le solvant.

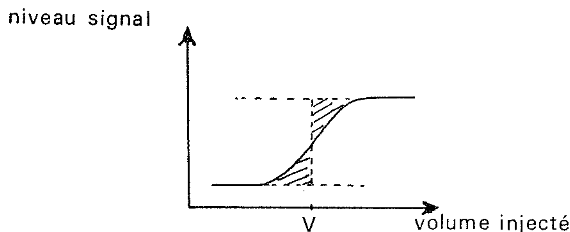



Fig. 3

La figure 2 montre le retard que prend le front sur la position X (1) qu'il aurait s'il n'y avait pas adsorption; X représente la distance à l'entrée de la colonne et C la concentration du soluté dans la phase liquide. Le signal du détecteur permet de connaître le volume V de la solution introduite jusqu'à l'arrivée du front au détecteur et ainsi de calculer la quantité $q$ de soluté en grammes ou en moles par gramme de solide.

$$q = \frac{V - V'}{M} . C,$$

où V, volume de solution introduite dans la colonne;

V′, « volume mort », c'est-à-dire volume des canalisations et des espaces intersticiels dans la colonne;

M, masse de solide en grammes;

C, concentration massique ou molaire de la solution (nombre de grammes ou de moles par unité de volume de la solution).

En fait la détermination du volume V dépend de la forme du front : celui-ci est à la fois fonction de la loi d'adsorption, de sa cinétique ([3]) et de la diffusion du soluté au sein de la masse poreuse. Un front abrupt permet d'affirmer que l'isotherme d'adsorption est soit linéaire soit à concavité tournée vers le bas et que la cinétique est très rapide.

Dans ce cas, un détecteur de type « qualitatif » est utilisable et nous avons utilisé parfois une cellule de microcalorimétrie différentielle. Le procédé peut être très sensible quand on dispose d'un adsorbant dégageant suffisamment de chaleur à l'adsorption du soluté [([4]), ([5])].

Si le front a tendance à s'étaler il faut un détecteur permettant de suivre la variation de concentration dans la solution. Nous avons utilisé pour cela un réfractomètre différentiel à grande sensibilité. La forme du signal obtenu était alors représenté sur la figure 3.

Le volume V était alors défini par l'abscisse du point dont la verticale donnait des surfaces égales pour les aires hachurées sur la figure 3.

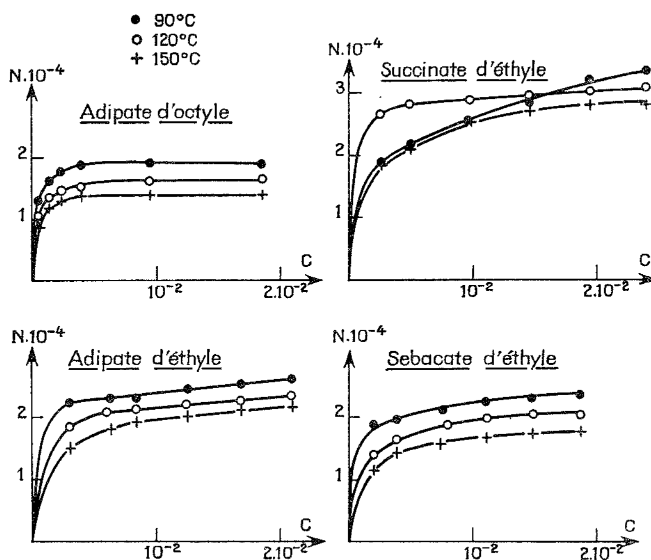



Fig. 4

Cette méthode de mesure de l'adsorption sur solide est d'un usage aisé. Elle est très précise pour les corps à grandes surfaces et les solutions à faible concentration tant que la détection du passage du front reste possible. Quand les surfaces spécifiques des solides diminuent et que la concentration de la solution augmentent, la méthode perd de sa précision du fait que le volume mort V′ prend de plus en plus d'importance par rapport au volume V.

Avec cet appareillage, nous avons étudié l'adsorption d'esters aliphatiques sur une alumine. A titre d'exemple nous donnons sur la figure 4 les courbes représentant l'adsorption de quatre diesters en fonction de la fraction molaire; le solvant était du dodécane, l'adsorbant l'alumine de type Sp = 170 $m^2/g$, le diamètre moyen des pores 10 nm. L'alumine avant usage était séchée à 150°C sous $10^{-2}$ mm de mercure pendant 24 h. N représente le nombre de moles adsorbées sur 1 g de poudre et C la fraction molaire de l'ester en solution.

Les expériences ont été faites à 90, 120 et 150°C.

Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, nous avons observé généralement des fronts abrupts et ce fut particulièrement le cas avec les esters alipathiques en solution dans un hydrocarbure. La rapidité de l'adsorption ainsi mise en évidence joints aux valeurs relativement faibles des énergies dégagées (mesurées par ailleurs) nous ont conduits à qualifier l'adsorption mesurée de « physique ».

Dans le cas d'adsorption chimique généralement plus lente, la méthode serait moins intéressante. Elle serait cependant applicable si l'adsorption est assez rapide à la condition de disposer d'un détecteur capable de suivre les variations de concentration de soluté dans l'effluent de la colonne.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) R. M. PATEL, *Physical Adsorption at Solid-Liquid Interface* (*Thesis*, Bradford, U. K., 1970).

(2) DEVAULT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 532.

(3) F. McDONALD, *Basic Liquid Chromatography Varian Aerograph U. S. A.*, 1971.

(4) T. ALLEN et R. PATEL, *B. P. Symposium on the Significance of the Heats of Adsorption et the Solid/Liquid Interface*, Sunburry-on-Thames, Grande-Bretagne, 1971.

(5) A. J. GROSZEK, *J. of Colloid and Interface Science*, 33, n° 4, 1970, p. 629.

*Institut français du Pétrole,*
*Division Applications,*
1, *avenue du Bois-Préau,*
92502 *Rueil-Malmaison.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusivité de l'oxygène dans des laitiers liquides* $CaO$-$SiO_2$-*oxydes de fer.* Note (*) de MM. **Henri Gaye** et **Paul Riboud**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode thermogravimétrique a été utilisée pour mesurer la diffusivité de l'oxygène pour sept compositions de laitiers liquides du système $CaO$-$SiO_2$-oxydes de fer, dans l'intervalle de température 1 350-1 550°C, et dans le domaine de pressions partielles d'oxygène de $10^{-2}$ à 1 atm.

Les données de la littérature sur la diffusivité de l'oxygène dans des systèmes d'oxydes liquides sont peu nombreuses et concernent, soit des systèmes d'oxydes de fer purs [(1), (2)], soit des laitiers ne contenant pas d'oxydes de fer (3). La variation importante du coefficient de diffusion pour ces deux types de laitiers exclut toute extrapolation à des laitiers complexes d'aciérie, aussi avons-nous étudié des compositions plus représentatives des laitiers industriels.

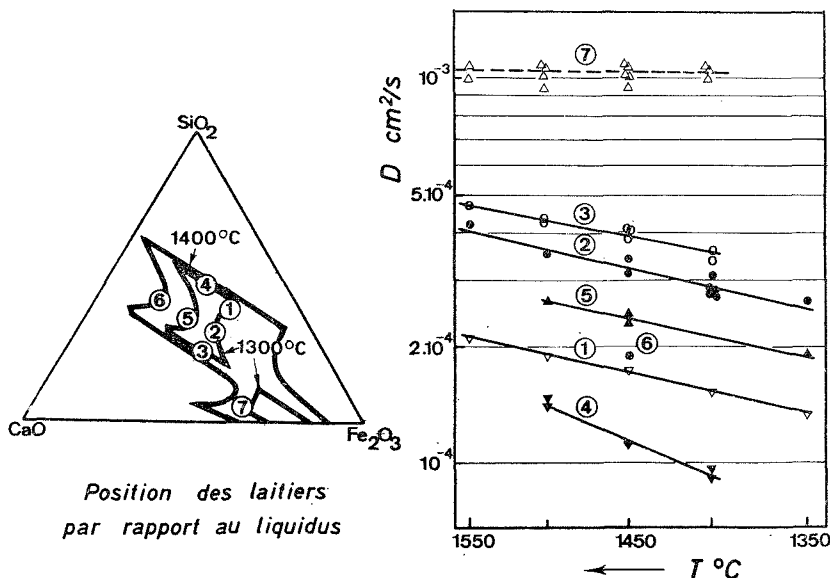
Une méthode thermogravimétrique a été utilisée : en effet, pour un laitier contenant des oxydes de fer, la proportion des ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$, et de ce fait la masse d'oxygène lié au fer, dépend du potentiel d'oxygène. Les expériences consistent à enregistrer en continu le poids du laitier contenu dans un creuset cylindrique de platine rhodié, lorsque la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère du four est brusquement modifiée. Dans la mesure où l'établissement du nouvel équilibre est régi par la diffusion unidirectionnelle de l'oxygène à partir de la surface libre du laitier, la solution de la loi de Fick peut s'écrire (4) :

$$(1)\qquad \frac{\bar{C}-C_I}{C_{II}-C_I} \equiv \frac{(\Delta m_0)_t}{(\Delta m_0)_\infty} = 1-\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left\{-(2n+1)^2\frac{\pi^2}{4}\frac{Dt}{h^2}\right\},$$

où $\bar{C}$ représente la concentration moyenne en oxygène à l'instant $t$, $C_I$ et $C_{II}$ les concentrations dans les états d'équilibre initial et final, $(\Delta m_0)_t$ et $(\Delta m_0)_\infty$ les masses d'oxygène transférées respectivement à l'instant $t$ et lorsque l'équilibre final est atteint, et $h$ la hauteur du laitier. A partir de la mesure de $(\Delta m_0)_t$ pour plusieurs temps et de $(\Delta m_0)_\infty$, on obtient la diffusivité de l'oxygène D comme pente de la droite $D\,t/h^2$ en fonction de $t/h^2$. Avec ce mode de dépouillement, la connaissance des concentrations limites $C_I$ et $C_{II}$ n'est pas requise.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une thermo-balance « Mettler », qui permet de mesurer jusqu'à 1 600°C et d'enregistrer en continu l'évolution du poids d'un échantillon avec une précision de 0,05 mg. Les masses de laitier étaient de l'ordre de 2 à 3 g et les variations de poids de 10 à 20 mg, la durée d'une expérience pouvant varier de 4 à 12 h suivant la hauteur et la composition du laitier. Les diverses atmosphères étaient constituées d'oxygène pur et de mélanges $Ar$-$N_2$-$O_2$ de même densité. Nous nous sommes limités au domaine de pressions partielles d'oxygène supérieures à $10^{-2}$ atm. En effet, un calcul thermodynamique effectué à partir des résultats de Timucin et Morris (5) sur l'activité du fer dans des laitiers $CaO$-$SiO_2$-oxydes de fer, et de données relatives au système Fe-Pt (6) montre que, pour des pressions partielles d'oxygène plus faibles, la mesure risquerait d'être faussée par contamination du creuset de platine par le fer du laitier (pour les laitiers considérés, la solubilité maximale du fer dans le creuset pourrait atteindre à 1 550°C, 1 % pour $P_{O_2} = 10^{-2}$ atm et 5 % pour $P_{O_2} = 10^{-4}$ atm).

Des expériences préliminaires effectuées en faisant varier la hauteur du laitier et les valeurs des pressions partielles initiale et finale d'oxygène ont permis de vérifier que pour les conditions expérimentales adoptées, la mesure n'est perturbée ni par la contamination du creuset, ni par la diffusion de l'oxygène en phase gazeuse. Des essais réalisés en faisant varier le diamètre du creuset entre 4 et 15,5 mm montrent que la convection au sein du liquide n'est pas susceptible de fausser la mesure. Des mesures de densité effectuées pour le laitier n° 2, sous oxygène pur, et à l'air, conduisent d'ailleurs à des résultats pratiquement identiques (7).




*Position des laitiers par rapport au liquidus*

Les résultats expérimentaux (voir *fig.*) sont résumés dans le tableau suivant. A titre de comparaison, les résultats reportés par divers auteurs pour les systèmes $FeO-Fe_2O_3$ et $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, sont également indiqués.

TABLEAU

*Composition du laitier* (% poids) (oxydes de fer ramenés à $Fe_2O_3$)

| N° laitier | % CaO | % $SiO_2$ | % $Al_2O_3$ | % $Fe_2O_3$ | $(F^{3+}/\Sigma Fe)_{moyen}$ | $D_{1450°C}$ (cm²/s) | E (kcal/mole) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1............ | 21,0 | 39,0 | — | 40,0 | 0,73 (*) | $1,7 .10^{-4}$ | 13,3 ± 1,0 |
| 2............ | 29,0 | 31,0 | — | 40,0 | 0,80 (*) | $3,2 .10^{-4}$ | 13,7 ± 1,7 |
| 3............ | 36,0 | 24,0 | — | 40,0 | 0,87 (*) | $3,9 .10^{-4}$ | 11,6 ± 1,6 |
| 4............ | 24,5 | 45,5 | — | 30,0 | 0,68 (*) | $1,15.10^{-4}$ | 25,5 ± 2,5 |
| 5............ | 34,0 | 36,0 | — | 30,0 | 0,78 (*) | $2,4 .10^{-4}$ | 11,0 ± 1,5 |
| 6............ | 39,0 | 41,0 | — | 20,0 | 0,78 (*) | $1,85.10^{-4}$ | — |
| 7............ | 33,0 | 4,5 | — | 62,5 | 0,95 (*) | $10,4 .10^{-4}$ | — |
| Réf. 1........ | — | — | — | 100,0 | 0,12 | $2,9 .10^{-4}$ | 10,7 |
| Réf. 1........ | — | — | — | 100,0 | 0,33 | $1,4 .10^{-4}$ | 16,6 |
| Réf. 3........ | 40,0 | 40,0 | 20,0 | — | — | $5,0 .10^{-6}$ | 95,0 |

(*) Calculé d'après (5).

Pour tous les résultats obtenus, la courbe d'évolution du poids en fonction du temps est bien compatible avec un phénomène de diffusion unidirectionnelle : l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe théorique recalculée à partir de la diffusivité obtenue ne dépasse jamais la précision de la mesure du poids. Une cause d'erreur systématique sur la mesure de la diffusivité provient de l'estimation de la hauteur de laitier, calculée en utilisant des valeurs de densité obtenues par extrapolation à partir de données publiées par divers auteurs ([8]). Une erreur de 5 % sur la densité entraîne une incertitude de 10 % sur la diffusivité, et une erreur de 100 % sur le coefficient d'expansion thermique du laitier entraîne une incertitude de 2 à 3 kcal/mole sur l'énergie d'activation.

Dans le domaine de compositions étudié, la diffusivité augmente lorsque, à teneur en oxydes de fer constante, la teneur en silice diminue (séries 1-2-3, d'une part, 4-5, d'autre part); à rapport $CaO/SiO_2$ constant, la diffusivité augmente avec la teneur en oxydes de fer (séries 4-1 et 6-5-1). Les valeurs obtenues, tant pour les diffusivités que pour les énergies d'activation, sont comparables aux résultats de Mori, et Suzuki ([1]) et Grieveson et Turkdogan ([2]) concernant des oxydes de fer purs. En contraste, dans des laitiers $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$, King et Koros ([3]) trouvent des valeurs du coefficient d'autodiffusion de l'oxygène variant entre $10^{-6}$ et $10^{-5}$ $cm^2/s$ et une énergie d'activation de 95 kcal/mole. Ces résultats impliquent un transport d'oxygène par des mécanismes différents suivant que le laitier contient ou non des oxydes de fer. Pour les laitiers acides $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$, King et Koros suggèrent que le transport d'oxygène ne peut pas s'opérer par diffusion d'ions $O^{2-}$, mais plutôt par transport d'ions complexes $SiO_4^{4-}$ et échange d'oxygène entre ces ions. Par contre, lorsque le laitier contient des oxydes de fer, le transport d'ions libres $O^{2-}$ peut avoir lieu, éventuellement associé au transport des ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ ([9]). Il est intéressant de noter que les valeurs de diffusivités trouvées ici sont en accord satisfaisant avec la valeur de $7{,}9.10^{-5}$ $cm^2/s$ déterminée par Derge et coll. ([10]) pour le coefficient d'autodiffusion du fer dans le système $FeO\text{-}SiO_2$ à saturation en $SiO_2$ à 1 250°C.

(*) Séance du 14 avril 1975.

([1]) K. Mori et K. Suzuki, *Trans. I. S. I. J.*, 9, 1969, p. 409.

([2]) P. Grieveson et E. T. Turkdogan, *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 690.

([3]) T. B. King et P. J. Koros, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 299.

([4]) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon, Oxford, 1959.

([5]) M. Timucin et A. E. Morris, *Metall. Trans.*, 1, 1970, p. 3193.

([6]) H. R. Larson et J. Chipman, *Acta. Met.*, 2, 1954, p. 1; R. W. Taylor et A. Muan, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 500; E. F. Heald, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1337.

([7]) L. D. Lucas, Résultats non publiés, IRSID Maizières-les-Metz.

([8]) D. R. Gaskell, *The Densities of Liquid Silicates Containing Iron Oxide at* 1410°C. (*Thèse de Ph D.*, Mc Master University, 1967) ; A. Adachi et K. Ogino, *Technical Repts.*, Osaka Univ., 12, 1962, p. 147; K. K. Biswas, *Bestimmung von. Diffusionskoeffizienten bei der Reaktion eisenoxidhaltiger Schlacken mit Sauerstoff* (*Thèse de Doktor. Ing.*, Technische Universität, Berlin, 1973).

([9]) H. J. Engell et P. Vygen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 5; P. Vygen et H. J. Engell, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 40, 1969, p. 359.

([10]) L. Yang, C. Y. Chiu et G. Derge, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1627.

*Département de Physico-Chimie métallurgique,*
*Institut de Recherches*
*de la Sidérurgie française,*
*Station d'Essais,*
57210 *Maizières-Lès-Metz.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode expérimentale destinée à l'étude des propriétés interfaciales métal-laitier liquides.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Bretonnet**, **Louis-Didier Lucas** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

La tension interfaciale entre métal (fer pur) et laitier liquides (système $CaO$-$Al_2O_3$-$SiO_2$) à l'équilibre est déduite de la mesure de l'angle de raccordement d'une goutte de laitier déposée à la surface du bain métallique et maintenue par un système d'ancrage. Cette grandeur décroît de 1 240 erg.cm$^{-2}$. pour un laitier sans silice ($CaO/Al_2O_3 \sim 1$) à environ 1 000 erg.cm$^{-2}$ pour un laitier contenant 50 % de silice.

La méthode consiste à observer une goutte de laitier déposée sur un bain métallique présentant une surface libre de relativement grandes dimensions. Le relevé du profil de la goutte lenticulaire, éclairée en lumière visible par l'arrière, est réalisé au moyen d'un dispositif photographique. A partir de la mesure de l'angle visible $\alpha$, ainsi que de la connaissance des tensions superficielles du métal $\gamma_m$ et du laitier $\gamma_l$, la tension interfaciale métal-laitier liquides $\gamma_{ml}$ peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\gamma_{ml}^2 = \gamma_m^2 + \gamma_l^2 - 2\,\gamma_m\,\gamma_l \cos\alpha \quad \text{(equation de Neumann).}$$

A partir de la relation $\gamma_l \sin\alpha = \gamma_{ml} \sin\beta$, on peut aussi calculer l'angle $\beta$ (non visible) et accéder à la valeur de l'angle de raccordement $\theta = \alpha + \beta$.

Le dispositif expérimental est composé des éléments suivants :

— Un four vertical dont l'élément chauffant est constitué d'un grillage de tungstène permettant de disposer d'un espace laboratoire de relativement grand diamètre (100 mm) où règne une atmosphère constituée d'un mélange argon-hydrogène à 1 % $H_2$;

— Un banc optique comportant une source lumineuse monochromatique (lampe à vapeur de mercure) placée derrière la goutte et un appareil photographique, dans le prolongement du faisceau lumineux, qui permet d'obtenir un grandissement voisin de l'unité;

— Un large creuset en alumine que l'on emplit de métal, afin que sa surface soit suffisamment plane à l'endroit où l'on dépose la groutte;

— Un dispositif à crémaillère permettant la descente d'un fragment de laitier, sa mise en place (une fois fondu) à la surface du métal liquide et son maintien dans le champ de visée.

Toute l'originalité de la présente méthode repose sur la technique du maintien de la goutte de laitier; un dispositif d'ancrage, constitué principalement d'un fil fin de molybdène, permet de maintenir la goutte de laitier pendant des temps importants (1 à 2 h) et d'atteindre les valeurs de $\alpha$ à l'équilibre. Expérimentalement, aucune différence sensible n'a été observée entre les angles mesurés respectivement sur une goutte maintenue et sur la même goutte libérée, par suppression de l'ancrage, en fin de manipulation. Les photographies sont prises au 1/500$^e$ de seconde et le dépouillement est fait sur des agrandissements.

Pour définir les meilleures conditions opératoires, les premières mesures ont porté sur un laitier 49 % $Al_2O_3$-44 % $CaO$-7 % $MgO$ déposé sur du cuivre ou du nickel liquides. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de Ogino et Adachi [1] qui utilisent une méthode semblable, mais sans maintien de la goutte.

Pour comparer avec la méthode par rayons X employée précédemment par l'un de nous ([2]), le comportement vis-à-vis du fer pur du laitier 1/3 $Al_2O_3$-1/3 CaO-1/3 $SiO_2$ a été examiné. Les valeurs de la tension interfaciale, respectivement 1 125 et 1 147 $erg.cm^{-2}$, ne sont pas significativement différentes, compte tenu de la précision de chacune des méthodes considérées (± 2,5 % pour la présente méthode et ± 4 % pour la méthode par rayons X).

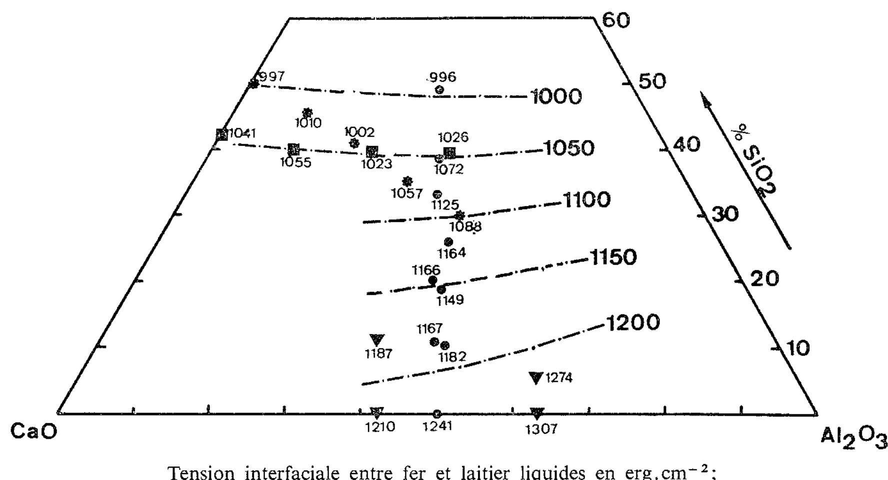
TABLEAU

| Composition du laitier (% en poids) | | | Angle visible | Angle de contact | Unités : $erg.cm^{-2}$ — Tension inter-faciale | Travail d'adhé-sion | Coef-ficient d'étale-ment |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | CaO | $Al_2O_3$ | $\alpha°$ | $\theta°$ | $\gamma_{ml}$ | $W_a$ | E |
| 0 | 49,4 | 50,6 | 38,6 | 58,1 | 1 241 | 1 118 | −220 |
| 10,8 | 44,1 | 45,1 | 28,8 | 43,2 | 1 182 | 1 111 | −113 |
| 11 | 44,9 | 44,1 | 26,8 | 40,5 | 1 167 | 1 130 | −102 |
| 19,7 | 40,3 | 40 | 26,1 | 39 | 1 149 | 1 081 | − 89 |
| 20,4 | 40,2 | 39,4 | 27,1 | 40,1 | 1 166 | 1 052 | − 94 |
| 26,2 | 35,5 | 38,3 | 24,4 | 35,6 | 1 164 | 1 025 | − 72 |
| 33,1 | 33,7 | 33,2 | 24,8 | 35,9 | 1 125 | 957 | − 69 |
| 38,8 | 30,2 | 31 | 17,1 | 25 | 1 072 | 962 | − 35 |
| 49,1 | 25,7 | 25,2 | 9,1 | 13,3 | 996 | 905 | − 9 |
| 39 | 30,2 | 30,8 | 15 | 22,7 | 1 025 | 1 018 | − 28 |
| 40 | 38,6 | 21,4 | 17,7 | 27,1 | 1 023 | 1 064 | − 40 |
| 40,1 | 48,8 | 11,1 | 19,6 | 29,7 | 1 055 | 1 058 | − 48 |
| 42,5 | 57,5 | 0 | 18,6 | 29 | 10 41 | 1 135 | − 48 |
| 11,6 | 51,6 | 36,8 | 39,7 | 58,6 | 1 187 | 1 001 | −203 |
| 0 | 58 | 42 | 35,7 | 54,3 | 1 210 | 1 178 | −198 |
| 5,5 | 34,5 | 60 | 46 | 67,1 | 1 274 | 996 | −280 |
| 0 | 36,4 | 63,6 | 44,8 | 65,9 | 1 307 | 1 077 | −291 |
| 49,8 | 50,2 | 0 | 20,4 | 31,3 | 997 | 1 038 | − 52 |
| 45,5 | 44,7 | 9,8 | 21,5 | 33 | 1 010 | 1 039 | − 59 |
| 39,1 | 42 | 18,9 | 20,5 | 31,6 | 1 002 | 1 050 | − 54 |
| 34,6 | 36,7 | 28,7 | 22,5 | 33,2 | 1 057 | 958 | − 58 |
| 29,9 | 32 | 38,1 | 24,5 | 36,7 | 1 088 | 995 | − 71 |

L'étude a ensuite porté sur l'influence de la silice ou de l'alumine sur les propriétés interfaciales des laitiers ternaires CaO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ au contact de fer liquide vers 1 600°C. L'ensemble des résultats, résumés dans le *tableau*, montre que, pour un rapport $Al_2O_3$/CaO constant et voisin de l'unité, la variation de la concentration en silice de 0 à 50 % en poids provoque une diminution importante de l'angle de raccordement θ (de 58 à 13°) : de même, la tension interfaciale $\gamma_{ml}$ diminue de 1 240 à 1 000 $erg.cm^{-2}$. Un laitier acide s'étale donc beaucoup plus facilement sur le fer liquide qu'un laitier basique.

Le sens de variation de la tension interfaciale en fonction de l'activité de la silice dans le laitier indique que la silice est légèrement tensio-active à l'interface laitier-fer liquides. Dans le tableau sont inscrites les valeurs du travail d'adhésion $W_a = \gamma_m + \gamma_l - \gamma_{ml}$ et du coefficient d'étalement $E = \gamma_m - \gamma_l - \gamma_{ml}$.

Les mesures faites en modifiant le rapport $Al_2O_3/CaO$, mais en maintenant constante la teneur en $SiO_2$ (40 % en poids), montrent que $\gamma_{ml}$ varie très peu dans le domaine étudié et reste voisine de 1 040 erg.cm$^{-2}$. Cette valeur est légèrement plus faible que celle proposée récemment par Ooi [3] en utilisant les rayons X ($\gamma_{ml}$ = 1 144 ± 83 erg.cm$^{-2}$). La figure




Tension interfaciale entre fer et laitier liquides en erg.cm$^{-2}$;

présente l'ensemble des résultats concernant la tension interfaciale fer-laitier liquides, en bon accord avec les données de la littérature [(4)-(6)]. Les résultats proposés pour l'angle de raccordement diffèrent sensiblement de ceux obtenus par quelques auteurs [(6)-(8)], qui mesurent l'angle immédiatement après contact de la goutte de laitier avec le métal. Khlynov [9] cependant maintient une goutte de laitier à la surface d'une large goutte de fer au moyen d'un support mobile en $Al_2O_3$ ou $SiO_2$, mais le changement de composition du laitier (par dissolution du support d'oxyde solide) et la déformation de la goutte (adhérence au support) risquent de modifier notablement l'angle visible. Les valeurs des angles trouvées par Khlynov [9] sont néanmoins assez proches des nôtres.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) K. Ogino et A. Adachi, *Tech. Rept. Osaka Univ.*, 16, n° 668, 1965, p. 289.
(2) P. Kozakevitch et L-D.. Lucas, *Rev. Met.*, 65, n° 9, 1968, p. 589.
(3) H. Ooi, T. Nozaki et Y. Yoshii, *Trans. I. S. I. J.*, 14, 1974, p. 9.
(4) L. N. Saburov, S. I. Popel et A. A. Deryabin, *Steel in the U. S. S. R.*, n° 8, 1971, p. 658.
(5) R. A. Saidulin, A. A. Deryabin et S. I. Popel, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R. Metal.*, n° 5, 1971, p. 79.
(6) K. Mukai, T. Kato et H. Sakao, *Tetsu to Hagane*, 59, n° 1, 1973, p. 55.
(7) H. W. Fenzke et H. Mechtold, *Neue Hütte*, 15, n° 6, 1970, p. 326.
(8) V. D. Smolyarenko, A. M. Yakushev et F. P. Edneral, *Izv. V. U. Z. Chern. Met.*, 8, n° 3, 1965, p. 36.
(9) V. V. Khlynov et V. I. Isimov, *Izv. V. U. Z. Chern. Met.*, 13, n° 10, 1970, p. 10.

*Département de*
*Physicochimie métallurgique,*
*Institut de Recherches*
*de la Sidérurgie française,*
*Station d'essais,*
57210 *Maizières-Lès-Metz.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude théorique du volume libre molaire d'un liquide.* Note (*) de MM. **Gbénou Chede**, **Christian Brochet**, Mme **Irène Guillaume** et M. **Gabriel Valensi**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le volume libre molaire ramène le cas d'un liquide à celui d'un gaz parfait censé occuper le seul volume libre. L'étude théorique permet de l'introduire dans les expressions de la célérité du son, de la compressibilité et de l'entropie de vaporisation. Les valeurs numériques obtenues sont généralement compatibles.

La relation de Newton-Laplace ([1]) :

(1)
$$U = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{K}_S \rho}}$$

exprime la célérité du son U dans un milieu de masse volumique $\rho$ et de coefficient de compressibilité *adiabatique* :

$$\mathcal{K}_S = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S.$$

Dans un gaz supposé parfait de masse molaire M évoluant adiabatiquement $p\,v^\gamma =$ Cte La dérivation de cette relation conduit à

$$\mathcal{K}_S = \frac{1}{p\gamma}.$$

Par ailleurs l'équation des gaz parfaits $pv$ = RT dérivée à température constante fournit le coefficient de compressibilité *isotherme* :

$$\mathcal{K} = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p},$$

ce qui permet de relier la vitesse du son aux coefficients de compressibilité adiabatique ou isotherme.

Si, dans une phase condensée (où $\gamma$ vaut sensiblement 1) ces relations sont encore valables, il sera donc possible de déduire la compressibilité de la mesure de célérité sonore ([2]). Les résultats obtenus sont compatibles avec ceux qui proviennent de procédés plus directs [([3]), ([4])]. Pour un gaz parfait, la relation (1) dans laquelle

$$\mathcal{K}_S = \frac{1}{p\gamma} \quad \text{et} \quad \rho = M\frac{p}{RT},$$

peut s'écrire :

(2)
$$U_g = \sqrt{\frac{RT\gamma}{M}}.$$

Or, d'après la théorie cinétique des gaz, l'énergie moyenne de translation moléculaire $(1/2)\, m \overline{v^2}$ vaut $(3/2)\, k\, T$ ($k$ constante de Boltzmann) d'où

$$\overline{v}^2 = \frac{3\,k\,T}{m} = \frac{3\,RT}{M}.$$

$U_g$ est donc directement lié à la vitesse moyenne de translation moléculaire $\overline{v}$ :

$$\text{(3)} \qquad U_g = \left(\frac{1}{3}\overline{v^2}\,\gamma\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{3}\,\frac{3\pi}{8}\overline{v}^2\,\gamma\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{\pi\gamma}{8}}\,\overline{v},$$

soit, pour un gaz diatomique $U_g = 0{,}741\,\overline{v}$.

Les relations (2) et (3) sont évidemment d'autant moins exactes que l'on s'éloigne de l'état parfait; *a fortiori* lorsque l'on passe à l'état liquide.

Le rôle des percussions moléculaires n'est alors plus négligeable et il y a une sorte de coexistence des modes de propagation, respectivement propres aux solides (impliquant une vitesse pratiquement infinie) et aux gaz parfaits (où la célérité est voisine de la vitesse moyenne de translation moléculaire).

Il est ainsi possible de considérer que dans la direction et le sens d'une onde sonore tout choc d'une molécule contre une autre transmet quasi-instantanément l'impulsion de la première à une distance égale au diamètre moléculaire.

Le concept du *volume libre molaire* $v_f$ (ou produit par le nombre d'Avogadro du volume moyen offert à la translation du centre de gravité d'une molécule) ramène selon une théorie d'Eyring et coll. ([5]) le cas d'un liquide $l$, de volume molaire $v_l$, à celui d'un gaz parfait $g$, censé occuper le seul volume libre : quand le son parcourt $v^{1/3}$ dans l'ensemble du liquide, il ne parcourt que $v_f^{1/3}$ dans le gaz fictif intermoléculaire :

$$\frac{U_1}{U_g} = \left(\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3},$$

soit, d'après (2) :

$$\text{(4)} \qquad U_1 = \left(\frac{RT\,\gamma_g}{M}\right)^{1/2}\left(\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3},$$

ce qui permet de déduire le volume libre d'une mesure de célérité sonore :

$$\text{(5)} \qquad v_f = \frac{v_l}{U_l^3}\left(\frac{RT\,\gamma_g}{M}\right)^{3/2}.$$

D'autre part, les formules (1) et (4) étant égales, il est possible d'exprimer le coefficient de compressibilité (adiabatique ou isotherme) d'un liquide pour lequel $\gamma_l = 1$ et $\rho = M/v_l$ :

$$\left(\frac{1}{\mathscr{K}\,\rho}\right)^{1/2} = \left(\frac{v_l}{\mathscr{K}\,M}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT\,\gamma_g}{M}\right)^{1/2}\left(\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3},$$

$$\mathscr{K} = \frac{v_f^{2/3}\,v_l^{1/3}}{RT\,\gamma_g},$$

ce qui permet d'atteindre son volume libre sans passer par la célérité du son :

(6) $$v_f = \frac{1}{v_l^{1/2}} (\mathrm{RT}\,\gamma_g \mathscr{K})^{3/2}.$$

Une autre méthode d'accès a été basée par Hildebrand et Scott [6] sur l'entropie de vaporisation $\Delta S_{\mathrm{vap}} = \Delta H_{\mathrm{vap}}/T_E$ à la température normale d'ébullition $T_E$ (c'est-à-dire sous la pression standard $p^0$ de 1 atm) : attribuant les mêmes libertés internes aux molécules liquides (disposant du volume de translation $v_f$) et aux molécules gazeuses (disposant du volume de translation $v_g = \mathrm{RT}/p^0$), l'on obtient en effet :

$$\Delta S_{\mathrm{vap}} = S_g - S_l = \mathrm{R}\,\mathrm{Log}\frac{v_g}{v_l} = \mathrm{R}\,\mathrm{Log}\frac{\mathrm{RT_E}}{p^0 v_f}$$

ou

(7) $$v_f = \frac{\mathrm{RT_E}}{p^0} e^{-\Delta H_{\mathrm{vap}}/\mathrm{RT_E}}.$$

Étayé sur diverses déterminations expérimentales [(2) à (5)], le tableau ci-joint compare, sous 1 atm et au voisinage de la température ordinaire, les volumes libres de quelques liquides polyatomiques purs ($\gamma\, g \approx 1{,}3$) respectivement déduits des formules (5), (6) et (7).

TABLEAU

*Volumes libres molaires* (20°C; 1 atm) *de quelques liquides purs*

| | $v_f$ (cm$^3$.mole$^{-1}$), selon : | | |
|---|---|---|---|
| Liquide | Vitesse du son [5] | Compressibilité [6] | Entropie de vaporisation [7] |
| $CCl_4$ | 0,28 | 0,61 | 0,29 |
| $CS_2$ | 0,30 | 0,64 | 0,65 |
| $CH_3COCH_3$ | 0,45 | 0,92 | 0,13 |
| $CHCl_3$ | 0,29 | 0,62 | 0,23 |
| $CH_3OH$ | 1,03 | 1,18 | (0,04) |
| $H_2O$ | 0,44 | 0,42 | (0,07) |

Sauf pour les deux valeurs mises entre parenthèses, les résultats ainsi trouvés sont cohérents. Or les valeurs expérimentales utilisées font appel à des techniques fort différentes ce qui justifie les calculs théoriques exposés ci-dessus et les formules auxquelles ils aboutissent. Les deux cas qui s'écartent des autres méthodes sont déduits de l'entropie de vaporisation des liquides associés comme l'eau et les alcools : de même que leurs anomalies par rapport à la règle de Trouton [8], ceci est sans doute attribuable à la paralysie de certains degrés de liberté à l'état liquide (notamment de rotation), devenant effectifs à l'état gazeux [6]. Les autres méthodes n'étant que peu affectées (quant à $\gamma_g$) par une telle circonstance, les valeurs médianes tirées de la célérité sonore paraissent cependant acceptables dans la plupart des cas.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) P. S. LAPLACE, *Ann. Chim.*, 3, 1816, p. 238; 20, 1822, p. 266.

(2) I. G. MIKHAILOV, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.* 31, 1941, p. 324; *Zhur. Fiz. Khim.* 30, 1956, p. 466; I. G. MIKHAILOV et F. ZHAU, *Vest. Leningrad Univ.* 3, 1960, p. 22.

(3) J. R. MACDONALD, *Rev. Modern Phys.*, 38, 1966, p. 669.

(4) O. L. ANDERSON, *J. Phys. Chem. Sol.*, 27, 1966, p. 547,

(5) H. EYRING et coll., *J. Chem. Phys*,. 4, 1936, p. 283; 5, 1937, p. 726 et 896; 9, 1941, p. 393; *J. Phys. Chem.*, 41, 1937, p. 249; *Chem. Rev.*, 28, 1941, p. 301.

(6) J. H. HILDEBRAND et R. L. SCOTT, *The Solubility of Non Electrolytes*, 3e éd., Reinhold, New York, 1950, p. 67.

(7) G. CHEDE, *Thèse*, Poitiers, 1974; C. N. R. S.; A. O. 9911, n° 198, p. 39, 80 à 104 et 154 à 178.

(8) F. TROUTON, *Phil. Mag.*, (5), 18, 1884, p. 54.

*Laboratoire de Thermodynamique chimique et Électrochimie,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers*
et
*Laboratoire de Thermodynamique de l'E. N. S. M. A.,*
*rue Guillaume-VII-le-Troubadour,*
86000 *Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Hydrogénation d'un charbon en présence de nickel.* Note (*) de M. **Jackie Weber** et M^me^ **Marthe Bastick**, transmise par M. Adolphe Pacault.

En présence des métaux de transition, la gazéification du carbone par l'hydrogène peut être réalisée sous pression normale et à des températures inférieures à 1 000°C. L'action du nickel déposé sur un coke pyrolysé à 900°C se traduit par la formation d'un produit de réaction unique : le méthane. Celui-ci apparaît dans deux domaines bien distincts d'une part, entre 400 et 650°C environ et d'autre part au-delà de 750°C. Une différence de comportement dans chacun de ces deux domaines a pu être observée. A haute température il s'agit d'une réaction catalysée, alors, qu'à basse température on est en présence d'un phénomène transitoire qui peut être interprété comme une désorption.

La présence de métaux déposés sur différents types de carbone modifie généralement leur vitesse de gazéification. Cet effet catalytique a été surtout étudié et interprété dans le cas des réactions d'oxydation par l'oxygène (1) ou par la vapeur d'eau [(2), (3)]. Il reste très mal connu dans le cas des réactions d'hydrogénation (4). Cependant les travaux de

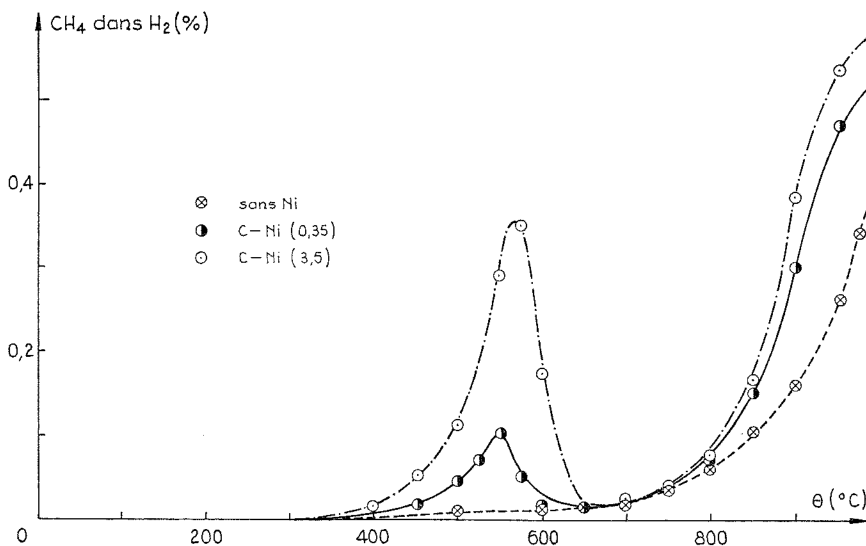



Fig. 1. — Dégagement du $CH_4$ en fonction de la température.
— Loi de chauffe : 200°C.h$^{-1}$.
— Débit $H_2$ : 50 cm$^3$.mn$^{-1}$.
— Prise d'essai : 150 mg.

Tomita et Tamai [(5), (6)] font apparaître qu'en présence des métaux de transition de la colonne 8, la gazéification par l'hydrogène se manifeste au-dessous de 1 000°C et qu'elle conduit dans tous les cas à une formation de méthane dans deux zones de température nettement différenciées. C'est pourquoi nous avons étudié l'hydrogénation d'un coke sur lequel du nickel avait été déposé, afin de préciser le mécanisme réactionnel correspondant à chacun des domaines où l'on constate la formation du méthane.

Le coke étudié a été obtenu à partir d'un charbon lorrain de bas rang, pyrolysé à 900°C afin d'éviter les perturbations dues au dégagement des matières volatiles. Pour que le dépôt de métal ne se limite pas à la zone périphérique des grains et pour assurer une meilleure pénétration dans la texture poreuse, nous avons procédé à un dégazage de l'échantillon avant de l'imprégner par une solution aqueuse de chlorure de nickel. Dans un premier temps, la solution dont la concentration est convenablement choisie est mise au contact de l'échantillon maintenu sous vide puis, dans un deuxième temps, on achève l'imprégnation en rétablissant la pression atmosphérique dans la cellule. Enfin la solution

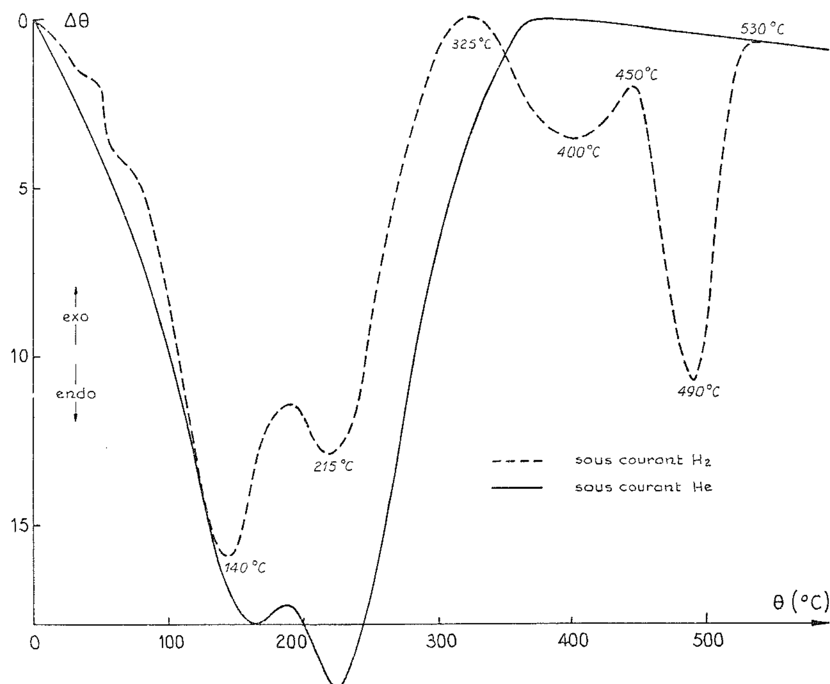



Fig. 2. — Courbes d'analyse thermique différentielle relatives à C-Ni (3,5).

est progressivement évaporée sous vide à température ambiante puis en chauffant la cellule pendant une heure au bain-marie.

La décomposition thermique du sel (élimination de l'eau puis réduction du chlorure anhydre) est suivie à l'aide d'une balance de MacBain sous un courant d'hydrogène dont le débit est réglé à 50 $cm^3.mn^{-1}$. A partir du thermogramme qui met en évidence ces différentes étapes et notamment la réduction qui s'achève vers 400°C, on détermine la quantité de nickel effectivement déposée en surface. Nous exposerons ci-après les résultats obtenus avec deux échantillons C-Ni (0,35) et C-Ni (3,5) dont les pourcentages molaires en nickel sont égaux à 0,35 et 3,5.

On étudie ensuite la réaction d'hydrogénation proprement dite entre 400 et 1 000°C selon une loi de chauffe de $200°C.h^{-1}$. La concentration en méthane, mesurée par chromatographie à la sortie du réacteur est portée sur la figure 1 en fonction de la température. En l'absence de nickel la gazéification du coke ne se manifeste de façon sensible qu'à partir

de 700-750°C. Par contre, la présence de nickel sur le coke se traduit par l'apparition d'un nouveau pic du méthane entre 400 et 650°C dont la hauteur est fonction de la teneur en métal. Pour les températures supérieures à 750°C on observe un effet catalytique qui se traduit par une augmentation sensible de la quantité de méthane formé et qui est pratiquement le même pour les deux teneurs en nickel. Dans ce domaine, la vitesse de réaction reste constante en fonction du temps lorsque la température est maintenue à une valeur donnée : il s'établit un état stationnaire. Par contre dans le premier domaine on a pu constater qu'en régime isotherme la vitesse de réaction tend rapidement vers zéro. Il semble difficile d'attribuer à un empoisonnement du catalyseur la décroissance de la cinétique observée soit, dans le temps en régime isotherme, soit en fonction de la température en régime programmé. Ces constatations et l'allure du pic détecté entre 400 et 650°C font penser à une désorption de méthane provenant de composés formés à une température inférieure. Cette hypothèse est étayée par les faits suivants :

— si l'on remplace l'hydrogène par de l'hélium, dès 400°C, température à laquelle s'achève la réduction du chlorure, on observe une formation pratiquement équivalente de méthane entre 400 et 650°C et qui se poursuit jusqu'à 1 000°C;

— les essais effectués par analyse thermique différentielle sous atmosphère d'hydrogène (*fig.* 2) indiquent l'existence d'un phénomène caractérisé par un pic endothermique dont le maximum se situe à 490°C environ et qui ne permet pas d'expliquer dans cette zone la formation exothermique du méthane ($C + 2H_2 \rightarrow CH_4$, $\Delta H = -22$ kcal). Par contre l'effet endothermique enregistré peut très bien s'interpréter par une désorption.

Cette désorption présente par ailleurs un caractère transitoire : on ne l'observe en effet que lors du premier chauffage sous courant d'hydrogène. Si on répète l'opération précédente une seconde fois, le méthane n'apparaît plus qu'au-delà de 750°C. La disparition du premier pic a été constatée sur des échantillons portés au préalable à 1 000°C soit dans l'hydrogène, soit dans l'hélium, soit dans l'hydrogène jusqu'à 400°C puis dans l'hélium.

*En conclusion*, la présence de nickel catalyse la synthèse du méthane au-delà de 750°C. Par contre, le dégagement de cet hydrocarbure observé entre 400 et 650°C est plus délicat à interpréter. Il paraît difficile de l'attribuer à une réaction catalytique qui aurait lieu dans ce domaine de température. D'après nos résultats, il semble plus probable que le méthane qui se dégage ainsi provient de la désorption de composés formés à plus basse température.

(*) Séance du 3 mars 1975.

(1) P. L. Walker, M. Shelef et R. A. Anderson, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Enc, New York, 4, 1968, p. 287.

(2) W. M. Tudenham et G. R. Hill, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 2129.

(3) D. W. McKee, *Carbon*, 12, 1974, p. 453.

(4) V. R. Deitz et E. F. McFarlane, *Carbon*, 1, 1964, p. 117.

(5) A. Tomita et Y. Tamai, *J. Catal.*, 27, 1972, p. 293.

(6) A. Tomita, N. Sato et Y. Tamai, *Carbon*, 12, 1974, p. 143.

*Laboratoire de Physico-Chimie industrielle,*
*École nationale supérieure des Industries chimiques,*
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

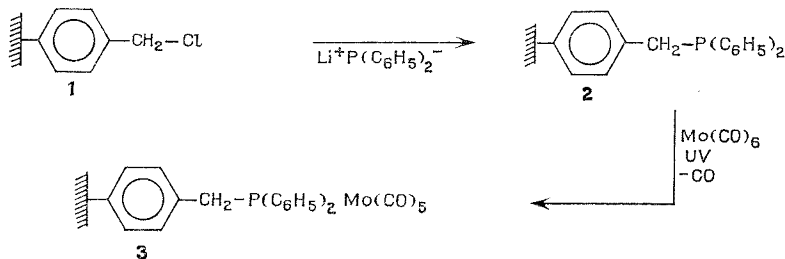
CATALYSE. — *Réaction de métathèse avec un catalyseur au molybdène sur un support polymère.* Note (*) de MM. **Jean Basset**, **Robert Mutin**, **Gérard Descotes** et **Denis Sinou**, présentée par M. Paul Laffitte.

La métathèse des oléfines peut être réalisée avec un complexe précurseur zérovalent du molybdène fixé à une résine « Merrifield » par l'intermédiaire d'une diphényle phosphine liée au polymère. Lorsque le molybdène est ainsi fixé la réaction de métathèse du *cis*-2-pentène peut être réalisée en présence de $C_2H_5AlCl_2$ et d'oxygène moléculaire.

Au cours de ces dernières années, la catalyse s'est orientée vers la synthèse et l'étude des propriétés catalytiques des composés superficiels de coordination du type (support)-$L_x$-M-$L_y$, où $L_x$ représente un coordinat fixé au support et au métal de transition M et $L_y$ un coordinat libre fixé au métal de transition M. Parmi les supports conduisant à la meilleure « définition » du catalyseur, les polymères ont été déjà largement utilisés, notamment dans les réactions d'hydrogénation ([1]), d'hydrosylilation ([1]), d'hydroformylation [([1]), ([3])], d'oligomérisation ([3]) et de réduction asymétrique ([4]). Il était donc intéressant d'utiliser un système de type « catalyseur homogène sur un support polymère » dans la réaction de métathèse des oléfines, bien que la présence d'un cocatalyseur organoaluminique ne garantisse pas la fixation définitive du complexe de coordination sur le polymère en cours de catalyse.

Des travaux antérieurs ont montré que le système catalytique $Mo(CO)_5P(C_6H_5)_3$, $C_2H_5AlCl_2$, $O_2$ possédait une forte activité dans la réaction de métathèse du pentène-2 en butène-2 et hexène-3 [([5]), ([6])].

Nous avons donc préparé un catalyseur au molybdène selon le procédé suivant : le support utilisé était une résine commerciale « Merrifield » **1** (polystyrène réticulé par 2% de divinyl benzène et chlorométhylé à 0,7 méquiv./g de résine, 200-400 mesh). La méthode de fixation du molybdène carbonyle correspond à celle décrite par Evans et coll. ([3]) :




Le traitement de la résine **1** par $LiP(C_6H_5)_3$ dans le tétrahydrofuranne permet le greffage sur la résine de la phosphine **2** qui devient insoluble. L'irradiation sous ultraviolet de $Mo(CO)_6$ en solution dans le toluène, en présence de **2** permet la substitution d'un groupe carbonyle par le groupement phosphinique avec formation du complexe supporté **3** possédant 0,5 méquiv. de Mo/g de résine et 0,4 méquiv. de phosphine/g de résine.

Le spectre infrarouge du composé obtenu est caractéristique d'un dérivé monosubstitué du type $Mo(CO)_5L$ [ν (CO) à 2 066 $cm^{-1}$ ($A_1$) et 1 940 $cm^{-1}$ ($A_1+E$)].

Le composé **3** a été testé comme catalyseur de méthathèse du pentène-2 *cis* en utilisant $C_2H_5AlCl_2$ et $O_2$ comme cocatalyseurs : les différents constituants du système catalytique ont été utilisés dans les conditions suivantes :

$$\frac{(C_2H_5AlCl_2)}{(Mo_{total})} = 2 \qquad \frac{O_2}{C_2H_5AlCl_2} = 1{,}5 \qquad \frac{(C_5H_{10})}{(Mo_{total})} = 100.$$

Le système catalytique s'est révélé être faiblement actif dans la réaction de métathèse du pentène-2 *cis* puisqu'une conversion de 3,4 % a été obtenue au bout de 20 mn de réaction à température ordinaire.

Des études sont en cours pour tenter d'optimiser le système catalytique et pour déterminer la stabilité de la liaison métal-phosphine en cours de catalyse.

(*) Séance du 17 mars 1975.


(1) C. C. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.*, 3, 1974, p. 65.

(2) C. U. Pittman et G. C. Evans, *Chem. Tech.*, 1973, p. 560.

(3) G. O. Evans, C. U. Pittman, R. McMillan, R. T. Beach et R. Jones, *J. Organometall. Chem.*, 67, 1974, p. 295.

(4) W. Dumont, J. C. Poulin, T. P. Dang et H. B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 8295.

(5) J. L. Herisson, *Thèse*, Paris, 1970.

(6) L. Ramain et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1409.

(7) J. M. Basset, G. Coudurier, H. Praliaud, R. Mutin et Y. Trambouze, *J. Cat.*, 34, 1974, p. 196.



J. B. et R. M. :
*Institut de Recherches sur la Catalyse*,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne;*

G. D. et D. S. :
*Laboratoire de Chimie organique I. T.*,
*Université Claude Bernard*,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne*.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de l'adsorption chimique du soufre sur la passivation du nickel en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. **Philippe Marcus**, **Nisso Barbouth** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence de soufre adsorbé introduit un net retard à la passivation et augmente considérablement l'intensité du courant de passivation. La formation de la couche passive s'accompagne d'une désorption partielle du soufre adsorbé qui a été suivie, grâce à l'emploi du radiotraceur $^{35}S$.

L'adsorption chimique du soufre sur le nickel a fait l'objet de plusieurs travaux dans ce laboratoire. L'aspect thermodynamique a été abordé grâce au tracé des isothermes d'adsorption et l'aspect structural au moyen de la diffraction des électrons de faible énergie. Dans ces expériences, l'utilisation du soufre radioactif permettait de connaître avec précision le nombre d'atomes de soufre adsorbé sur le métal (1).

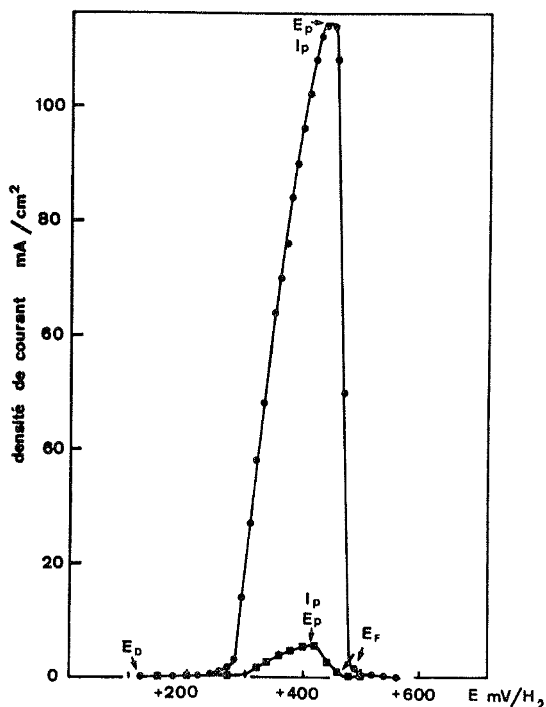



Fig. 1. — Courbes de polarisation anodique : $H_2SO_4$, 0,1 N, nickel (100).
■ Nickel traité sous $H_2$.
● Nickel + soufre adsorbé.

Nous nous proposons de décrire dans la présente Note l'influence d'une couche complète de soufre adsorbé sur les propriétés électrochimiques du nickel et tout particulièrement sur la passivation en milieu sulfurique. De nombreux auteurs [(2), (3), (4)] ont étudié les mécanismes de dissolution du nickel dans un tel milieu et ont déterminé avec précision les potentiels de passivation en fonction du pH de la solution.

Nous avons utilisé du nickel de titre 99,999 % sous forme de plaquettes monocristallines orientées à ± 1° de l'orientation désirée. Après polissage électrochimique, les échantillons étaient soumis à un traitement de 2 h à 600°C sous hydrogène purifié par passage à travers une cellule au palladium. Avant l'introduction dans la cellule électrolytique, une partie des échantillons subissait en outre un traitement de nature à réaliser sur leur surface une monocouche complète de soufre adsorbé. Celui-ci consistait à les porter 45 mn à 750°C dans un mélange hydrogène-hydrogène sulfuré dont la composition était très légèrement inférieure à celle qui donne lieu à la formation du sulfure $Ni_3S_2$. On sait que

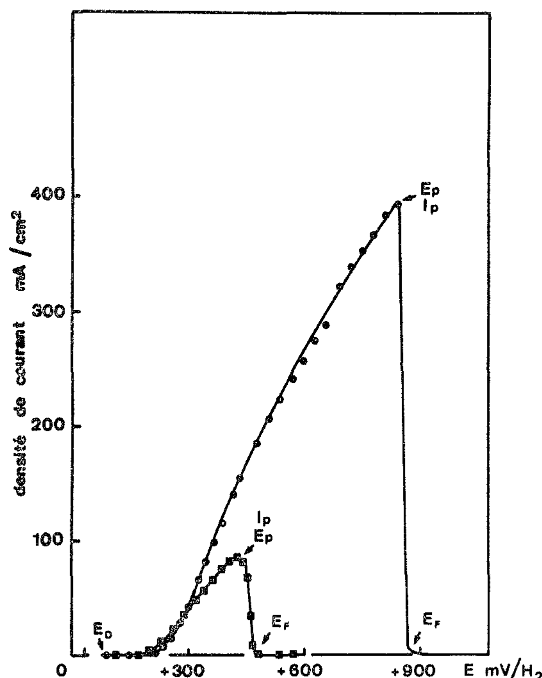



Fig. 2. — Courbes de polarisation anodique : $H_2SO_4$, 0,1 N, nickel polycristallin.

■ Nickel traité sous $H_2$.

● Nickel + soufre adsorbé.

dans de telles conditions il se forme sur la surface une couche complète d'adsorption que l'on peut détecter en utilisant du soufre radioactif ([1]). Pour éviter la contamination au contact de l'air ambiant, les échantillons après traitement étaient introduits par l'intermédiaire d'un sas dans une boîte à gants soumise à une circulation permanente d'argon U. Le transfert des échantillons dans la cellule électrolytique s'effectuait ainsi sous atmosphère inerte. Avant utilisation, les solutions étaient désaérées par barbotage d'argon U. La température de la cellule étaient maintenue constante à 25°C à l'aide d'un thermostat. Les solutions étaient préparées à partir de produits de pureté « Merck » et d'eau bidistillée. La concentration adoptée était de 0,1 N. Les potentiels étaient repérés par rapport à une électrode au sulfate. Le tableau I résume les résultats obtenus sur une face d'orientation (100) et sur un polycristal, après traitement sous hydrogène pur et le tableau II les

TABLEAU I

*Nickel traité sous hydrogène*

| | $E_D$ (mV) | E (mV) pic de passivation | I pic de passivation ($mA/cm^2$) |
|---|---|---|---|
| Nickel (100)............... | 152 | 420 | 5,7 |
| Nickel polycristallin........ | 95 | 420 | 86 |

TABLEAU II

*Nickel + soufre adsorbé*

| | $E_D$ (mV) | E (mV) pic de passivation | I pic de passivation ($mA/cm^2$) |
|---|---|---|---|
| Nickel (100)............... | 120 | 440 | 115 |
| Nickel polycristallin........ | 76 | 870 | 396 |

résultats après traitement en milieu $H_2S$-$H_2$. Les potentiels $E_D$ sont donnés par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C, ils ont été mesurés après stabilisation (environ 5 h de séjour dans la solution). Ces valeurs sont les moyennes de plusieurs mesures, l'écart maximal observé est de +15 mV pour le pic de passivation.

Sur les figures 1 et 2 sont portées les courbes de polarisation anodique du métal respectivement avec et sans soufre adsorbé, elles sont les moyennes de plusieurs mesures. La figure 1 est relative à la face (100) et la figure 2 à un échantillon polycristallin.

On peut différencier dans les courbes de polarisation anodique $I = f(E)$, trois régions qui s'interprètent ainsi d'après les travaux réalisés sur le nickel en milieu $H_2SO_4$ [(2), (4), (6)].

1° Partie ascendante de la courbe qui correspond au passage du métal en solution sans fixation d'oxygène. Elle prend fin pour un potentiel critique appelé potentiel de passivation $E_P$.

2° Partie descendante de la courbe qui correspond à la formation de la couche passive et prend fin au potentiel de Flade $E_F$.

3° La dernière partie de la courbe située au-delà du potentiel $E_F$ correspond à un état stationnaire pour l'intensité du courant dont la valeur renseigne sur l'épaisseur de la couche formée.

Pour les surfaces traitées sous hydrogène pur on constate dans la région 1 une valeur plus élevée du courant de corrosion sur le polycristal. Ceci peut s'expliquer par une attaque sélective au niveau des joints de grains ainsi que par la présence de cristaux ayant des vitesses de dissolution plus rapides. Des études en cours devraient permettre de préciser cette interprétation.

Pour les deux types d'échantillons le potentiel de passivation est identique, il est légèrement supérieur à celui obtenu par Vetter (5) (380 mv). Cette différence peut être due à la vitesse plus grande de polarisation utilisée dans nos expériences (1 000 mV/h au lieu de 340 et 780 mV/h). Il a été en effet montré que ce potentiel dépend légèrement dans le sens observé de la vitesse de polarisation (2).

La présence de soufre favorise dans la région 1 le passage du nickel en solution. Dans cette partie de la courbe qui peut être décrite de façon réversible le soufre reste intégralement adsorbé sur le métal. On peut en conclure que l'énergie d'activation du processus de passage du métal en solution est considérablement réduite par le soufre adsorbé et que l'état de l'interface n'est apparemment pas modifié par le processus de dissolution.

Pour la valeur critique $E_P$ du potentiel, une désorption partielle du soufre de 1/3 à 1/2 monocouche a été observée. Il semble que cette désorption soit absolument nécessaire pour que la couche passive puisse se former.

Le retard à la passivation qui en résulte est surtout important sur l'échantillon polycristallin sur lequel le soufre adsorbé semble plus fortement lié. Sur les deux types d'échantillons l'intensité du pic de passivation est fortement augmentée par la présence du soufre.

Lorsque le métal est passif (au-delà de $E_F$) la densité de courant observée reste très faible et du même ordre de grandeur (20 $\mu A/cm^2$) quelle que soit la nature du traitement préalable. L'épaisseur de la couche passive peut être estimée à l'équivalent de cinq couches monomoléculaires d'oxygène si l'on se réfère à l'étude réalisée par Siejka et coll. ([6]). Des études sont en cours pour préciser l'influence de l'orientation cristalline avec et sans soufre adsorbé sur la passivation du nickel en milieu sulfurique.

(*) Séance du 14 avril 1975.

([1]) M. Perdereau et J. Oudar, *Surface Science*, 20, 1970, p. 80-98.
([2]) J. Osterwald et H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 515-519
([3]) Y. Kolotyrkin, *Z. Electrochem.*, 62, 1958, p. 664.
([4]) G. Okamoto et N. Sato, *J. Inst. Metals* (Japon), 23, 1959, p. 662.
([5]) K. Vetter et K. Arnold, *Z. Electrochem.*, 64, 1960, p. 244 et 407.
([6]) J. Siejka, C. Cherki et J. Yahalom, *Electrochimica Acta*, 17, 1972, p. 161-170.

*Laboratoire de Métallurgie*
*et Physico-Chimie des Surfaces*,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris Cedex* 05.

MÉTALLURGIE. — *Mise en évidence par diffraction électronique de la précipitation d'une phase type* $Ti_3Al$ *dans l'alliage* Ti-6 % Al-6 % V-2 % Sn-6 % Zr (*dit* TA6V6E2Zr) *après trempe douce et revenu à* 450°*C*. Note (*) de M. **Jean-Marie Chopin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'alliage TA6V6E2Zr est un alliage biphasé de type (α + β) à la température ambiante. Après « trempe douce », un traitement de revenu à 450°C permet, outre la décomposition de la phase β métastable en (α + β) dans les premières heures de revenu, la précipitation d'une phase de type $Ti_3Al$ ou $Ti_3$ (Al, Sn) sous forme de fins précipités disséminés dans les plages de phase α primaire. Nous avons examiné les conséquences de cette précipitation sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

L'alliage Ti-6Al-6V-2Sn-6Zr (dit Ti-662Zr) est un alliage de titane à hautes caractéristiques mécaniques de type α+β biphasé à la température ambiante.

A côté du traitement classique de trempe à l'eau depuis le domaine biphasé, le traitement de « trempe douce » et revenu procure à l'alliage un meilleur compromis : résistance-trempabilité apparente-ténacité [1].

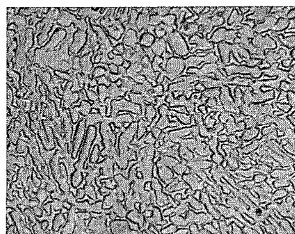


Fig. 1

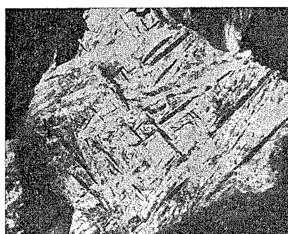


Fig. 2

Fig. 1. — État brut de « trempe douce » (× 500).

Fig. 2. — Microstructure de la phase β après « trempe douce » et revenu (4 h à 450°C) (× 40 000).

Ce traitement de « trempe douce » comprend :

– un traitement d'homogénéisation de 1 h à 860°C;

– un refroidissement programmé (150°C/h) jusque $\theta_{TD}$ = 700°C;

– une sortie à l'air jusqu'à la température ambiante.

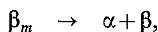
Il est suivi d'un revenu dont la température optimale est de 450°C [2].

L'étude de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de revenu à cette température laissant apparaître l'existence de deux transformations structurales distinctes, nous avons examiné successivement l'évolution de la phase β et de la phase α.

A l'état brut de « trempe douce », l'alliage Ti-6Al-6V-2Sn-6Zr présente un aspect microstructural grossièrement équiaxe dans la mesure où la phase α est disposée sous forme d'ilôts (ou nodules) blancs noyés dans la matrice de phase β (*fig.* 1).

Après un revenu à 450°C de quelques heures (4 à 6 h) suivant la « trempe douce », les plages de phase β sont constellées (*fig.* 2) de fines aiguilles de phase α. Ceci est dû à une décomposition de la phase $\beta_m$ métastable en fin de « trempe douce ».

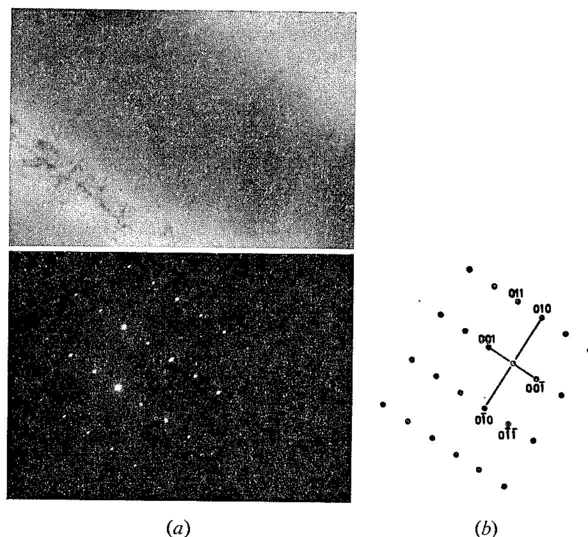
Au cours du traitement de revenu, la décomposition de cette phase $\beta_m$ se produit suivant la réaction



$$\beta_m \rightarrow \alpha+\beta,$$

sous forme de fines aiguilles de phase α dont nous avons pu déterminer la relation d'orientation avec la matrice β : $\{0001\}_\alpha \parallel \{110\}_\beta$.

Par contre, l'évolution de la structure interne de la phase α est d'une nature assez différente.




(*a*) (*b*)

Fig. 3.

(*a*) Microstructure de la phase α à l'état brut de « trempe douce » ( × 40 000);

(*b*) Diagramme de microdiffraction correspondant [coupe $(100)_{\text{H.C}}$].

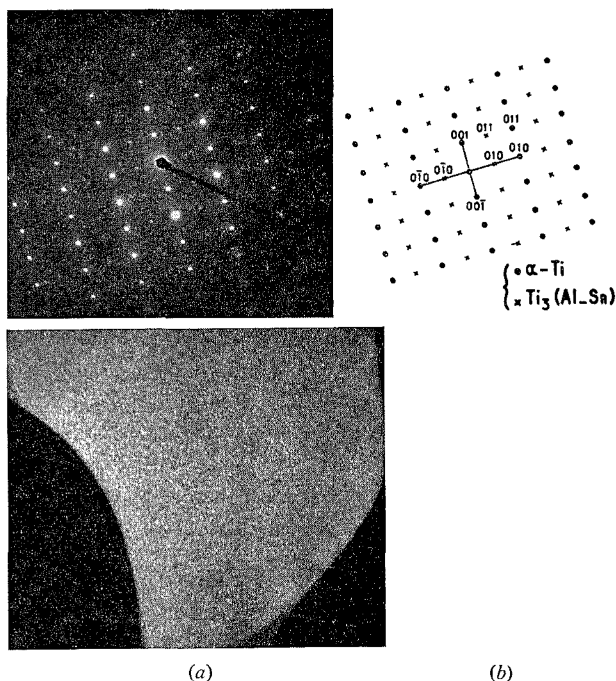
A l'état brut de « trempe douce », la microstructure des nodules de phase α présente un aspect uniforme sur toute la surface (*fig.* 3 *a*); les clichés de microdiffraction électronique (*fig.* 3 *b*) effectués sur ces nodules sont formés d'une seule coupe hexagonale de phase α [coupe (100) sur la *fig.* 3 *b*] sans superposition d'une autre coupe, ni de défauts cristallographiques.

Contrairement aux plages de phase β, aucune évolution des nodules de phase α primaire n'est visible dans les premières heures de revenu.

Après revenu prolongé à 450°C (environ 100 h), des taches supplémentaires correspondant à la présence d'une phase de type $\alpha_2$ [$Ti_3$ (Al, Sn)] [que Tsujimoto (3) décrit comme une surstructure de type DO 19 de la phase α] apparaissent sur les diagrammes de microdiffraction électronique. La figure 4 *a* montre sur un tel diagramme la superposition de la coupe [100] de la phase α et de la coupe [100] de la structure de type $\alpha_2$.

En effectuant une image en fond noir (*fig.* 4 *b*) à l'aide de la tache $(01\bar{1}1)$ appartenant à la coupe [100] de la phase $\alpha_2$, cette structure de type [$Ti_3$ (Al, Sn)] apparaît disséminée dans les nodules de phase α sous forme de petits précipités d'environ 50 Å de diamètre.

La présence d'une phase de type $\alpha_2$ apparaît donc confirmée dans les alliages à 6 % en poids d'aluminium (tels que Ti-6Al-6V-2Sn-6Zr) et pour une température de revenu modérée (450°C). Ceci est en désaccord avec la position de la courbe limite de solubilité de la phase α proposée pour le diagramme binaire Ti-Al par divers auteurs tels que Blackburn ([4]), mais se trouve en accord avec l'observation d'une précipitation analogue de phase $\alpha_2$ dans des alliages tels que le Ti-5Al-5Sn-5Zr ([5]) ou le TA6V ([6]).




(*a*) (*b*)

Fig. 4. — Après revenu à 450°C pendant 100 h :

(*a*) diagramme de microdiffraction où sont superposées les coupes $(100)_\alpha$ et $(100)_{\alpha_2}$;

(*b*) image en fond noir éclairant les précipités de $Ti_3Al$ (× 50 000).

Toutefois, ces derniers auteurs envisagent pour expliquer la précipitation l'hypothèse d'un enrichissement local portant la concentration en aluminium de la phase α à 8 ou 9 % en poids. Selon les analyses que nous avons effectuées, la concentration en aluminium est inférieure à 7 % dans la phase α primaire et comprise entre 3,5 et 4,5 % dans la phase β.

Par contre, une étude récente de Crossley ([7]), concernant l'influence de l'addition ternaire (ou quaternaire) de divers éléments sur la limite de solubilité de l'aluminium dans la phase α, a permis de montrer que, si l'addition de vanadium ou d'étain diminue la cinétique de précipitation de la phase [$Ti_3$ (Al, Sn)], elle n'en empêche pas la formation. En outre, il a constaté que la présence de zirconium accélère cette cinétique.

L'identification de la phase $Ti_3$ (Al, Sn) par diffraction électronique dans les conditions particulières de revenu utilisées (100 h à 450°C) repose le problème de l'origine de la fragilisation constatée sur ce type d'alliage par beaucoup d'auteurs qui ont suspecté que la formation de $Ti_3Al$ était responsable de la fragilisation. Or nos mesures de propriétés

mécaniques sur ces alliages revenus (*tableau*) ne semblent pas en accord avec cette hypothèse.

TABLEAU

| Traitement | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_R$ | $\varepsilon_R$ (%) | $\varepsilon$ (%) |
|---|---|---|---|---|
| 860 TD 700............... | 118 | 124 | 11 | 50 |
| 860 + 4 h 450°C........... | 130 | 140 | 8 | 44 |
| 860 + 100 h 450°C......... | 132 | 143 | 7 | 40 |

La décomposition de la phase β contribue à l'augmentation de la résistance mécanique et à la diminution de la ductilité dans les 4 à 5 premières heures de revenu. Le prolongement du revenu à 450°C (jusque 100 h) augmente légèrement la résistance mécanique de l'alliage, sans diminuer de manière catastrophique la ductilité, et ceci en dépit de la présence de $Ti_3$ (Al, Sn) dans la phase α. Le phénomène de fragilisation nous semblerait peut-être lié à d'autres éléments. Ainsi, une étude récente ([8]) sur les modes de déformation de l'alliage Ti-8Al, contenant de petits précipités de $Ti_3Al$, a montré que, si un tel alliage fortement chargé en oxygène est fragile, il reste ductile s'il est faiblement chargé en oxygène malgré la présence de $\alpha_2$.

Des études sont actuellement en cours pour préciser ce phénomène.

(*) Séance du 17 mars 1975.

([1]) E. ALHERITIÈRE, J. MOISAN et R. MOLINIER, *Rev. Métal.*, 1970, p. 963.
([2]) J. M. CHOPIN, J. F. FRIES et P. LACOMBE, Comm. présentée au 17e colloque de Métallurgie de l'I. N. S. T. N. de Saclay, 25 juin 1974 (à paraître).
([3]) T. TSUJIMOTO et M. ADACHI, *Trans. Nat. Res., Inst. of. Metals*, 9, 1967, p. 69.
([4]) M. J. BLACKBURN, *Trans. A. I. M. E.*, 1967, p. 1200.
([5]) R. E. CURTIS, R. R. BOYER et J. C. WILLIAMS, *Trans. A. S. M.*, 62, 1969, p. 457.
([6]) J. BRÈME, *Métall.*, 1973, p. 127.
([7]) F. A. CROSSLEY, *Trans. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 1963.
([8]) D. TRUAX, et C. J. MCMAHON, JR, *Mat. Sc. and Eng.*, 13, 1974, p. 125.

*Laboratoire de Métallurgie physique*
*de l'Université Paris-Sud,*
*Centre d'Orsay,*
*associé au C. N. R. S. n° 177,*
Bât. 413,
91405 *Orsay.*

MÉTALLURGIE. — *Hétérodiffusion à dilution infinie, en volume et aux joints, de l'argent dans le nickel*, Note (*) de MM. **Daniel Treheux**, **Alain Heurtel** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude porte sur la mesure des coefficients de diffusion de 110 Ag en volume et aux joints de polycristaux de nickel par la méthode du dépôt mince. En fonction de la température, les auteurs ont trouvé :

$$D_v^{Ag\to Ni} = 22{,}5 \exp\left(\frac{-67\,400}{RT}\right) \text{cm}^2\,\text{s}^{-1} \quad \text{pour le volume}$$

et

$$D_j^{Ag\to Ni} = 7{,}25.10^{-2} \exp\left(\frac{-23\,000}{RT}\right) \text{cm}^2\,\text{s}^{-1} \quad \text{pour les joints.}$$

Le premier résultat est en bon accord avec le calcul de Le Claire. Dans les joints, la mobilité de l'élément insoluble est caractéristique d'une forte interaction lacune-impureté.

Les coefficients à dilution infinie étant rarement déterminés dans le cas des métaux insolubles, nous avons choisi d'étudier l'hétérodiffusion de l'argent dans le nickel. Ce couple est caractéristique à cet égard, puisque le nickel dissout moins de 3 % at. d'argent pour les températures inférieures à 1 450°C ([1]).

I. HÉTÉRODIFFUSION EN VOLUME DE L'ARGENT DANS LE NICKEL. — 1° *Méthode expérimentale.* — Nous avons utilisé la méthode de Gruzin ([2]) après dépôt électrolytique d'argent 110 sur des polycristaux de nickel ([16]) à gros grains et traitement de diffusion sous argon. Pour que le dépôt soit adhérent, il faut prendre des précautions expérimentales très précises, en particulier éviter toute contamination par l'air entre l'opération de préparation de la surface et le bain électrolytique. Les temps de diffusion sont compris entre 12 et 20 jours suivant la température.

2° *Résultats.* — Lorsque l'on reporte en fonction du carré de la profondeur $X^2$, la mesure de la concentration, on obtient systématiquement deux droites. Ce phénomène de surface, assez couramment rencontré [([3]), ([4]), ([5])], semble propre aux couples formés par un métal noble (Au, Ag, Cu) et un métal plus oxydable (Pb, Mg,...), ce qui est le cas du système argent-nickel. Nous avons donc considéré seulement la seconde partie des courbes, en vérifiant par autoradiographie que cette zone correspond bien à une diffusion en volume.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure 1. L'expression du coefficient de diffusion en volume de l'argent dans le nickel s'écrit :

$$D_v^{Ag\to Ni} = 22{,}5 \exp\left(\frac{-67\,400}{RT}\right) \text{cm}^2/s.$$

Par comparaison, Hirano et coll. ([5]) ont trouvé :

$$D_v^{Ag\to Ni} = 114 \exp\left(\frac{-70\,100}{RT}\right) \text{cm}^2/s$$

ce qui conduit à des valeurs $D_v$ très proches, les différences pouvant provenir de la nature des impuretés du nickel.

Au contraire, les résultats de (6) sont très différents ($D_0 = 0{,}025\ cm^2.s^{-1}$, $Q_v = 47{,}2$ kcal/mole), ces derniers étant critiquables parce qu'ils sont obtenus sur de faibles couches et en raison de la méthode utilisée pour l'adhésion de l'argent à la surface faisant intervenir un stade d'oxydation avant diffusion.

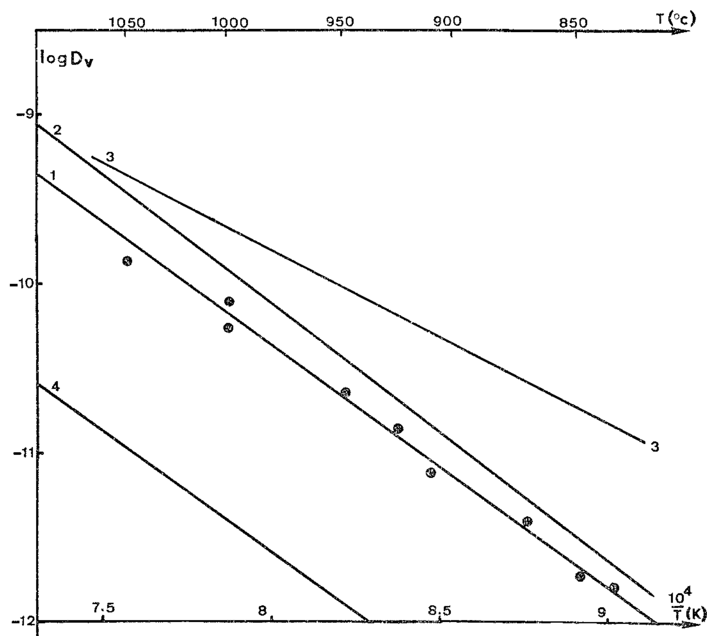



Fig. 1. — Variation des coefficients de diffusion en volume de l'argent dans le nickel : (1) Cette étude; (2) Hirano et coll. (5); (3) Wazzan et coll. (6); (4) Autodiffusion du nickel (7).

3° *Discussion.* — Si l'on choisit pour l'autodiffusion du nickel les résultats donnés par (7), résultant d'une moyenne de plusieurs auteurs

$$(D_0 = 1{,}27\ cm^2.s^{-1},\ Q_v = 67{,}2\ \text{kcal/mole}),$$

nous voyons que l'énergie d'activation d'hétérodiffusion de l'argent dans le nickel est proche de l'énergie d'autodiffusion puisque :

$$\Delta Q\,(\text{expérimental}) = Q\,(\text{hétéro}) - Q\,(\text{auto}) = 0{,}2\ \text{kcal/mole}.$$

Ceci est en accord avec le calcul de Le Claire (8), adapté par Pelleg (9) au cas de l'hétérodiffusion dans le nickel : en effet, on trouve, pour la température de 1 000°C

$$\Delta Q_{Ag\to Ni}\,(\text{théorique}) = +1{,}2\ \text{kcal/mole}$$

ce qui est très proche de la valeur expérimentale.

Comme l'ont montré Hirano et coll. ([5]), cette valeur est due à une forte interaction argent-lacune.

Notons encore que la loi d'Arrhénius trouvée ici est à rapprocher de celle obtenue pour l'hétérodiffusion de l'étain dans le nickel ([10]).

Les deux éléments argent et étain appartenant à la même ligne de la classification périodique, on remarque que les énergies d'activation sont proches (70 kcal/mole pour Sn,

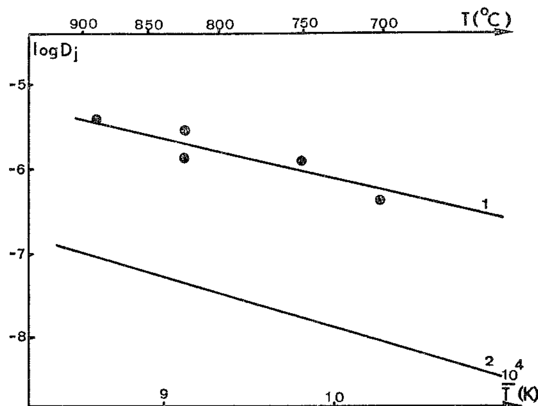



Fig. 2. — Variation des coefficients de diffusion aux joints : (1) Diffusion de l'argent dans le nickel (cette étude); (2) Autodiffusion du nickel ([14]).

67,4 kcal/mole pour Ag) et que le calcul de Pelleg ([9]), appliqué à l'étain, est aussi en bon accord avec nos résultats :

$$\Delta Q_{Sn \to Ni} \text{ (théorique)} = 3{,}77 \text{ kcal/mole et } \Delta Q_{Sn \to Ni} \text{ (expérimental)} = +\, 2{,}8 \text{ kcal/mole.}$$

II. Hétérodiffusion de l'argent aux joints du nickel. — Nous avons utilisé les mêmes matériaux et les techniques expérimentales précédentes pour la diffusion intergranulaire. Le nickel est à grains plus fins (100 μm) et les temps de diffusion ont été choisis de façon à conserver une valeur constante du terme $\sqrt{D_v . t}$ égal à $3.10^{-4}$ cm (4 h 30 mn $< t <$ 50 jours). Le dépouillement est fait selon la méthode de Fisher ([11]), celle de Whipple ([12]) ou de Suzuoka ([13]) n'étant pas nécessaires en raison de la forte valeur prise par le terme $\beta$ ($>$ 50).

La figure 2 donne les résultats pour l'hétérodiffusion aux joints de l'argent dans le nickel, la largeur conventionnelle étant prise égale à $5.10^{-8}$ cm. On obtient :

$$D_{0j} = 7{,}25 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}, \qquad Q_j = 23 \text{ kcal/mole.}$$

Comparées à l'autodiffusion intergranulaire ([14]) $[D_{j_{cm^2 s^{-1}}} = 1{,}75.10^{-2} \exp(-28.200/RT)]$, ces valeurs montrent que :

— l'énergie d'activation d'hétérodiffusion intergranulaire est plus faible que celle d'autodiffusion;

— les coefficients d'hétérodiffusion sont toujours supérieurs à ceux de l'autodiffusion.

On peut donc conclure à l'existence d'une interaction aux joints lacunes-impureté plus grande qu'en autodiffusion, facilitant la mobilité de l'impureté peu soluble.

CONCLUSION. — Le caractère de faible solubilité de l'argent dans le nickel ne fait apparaître aucune singularité au niveau des cinétiques de diffusion en volume, le mécanisme étant, comme pour d'autres impuretés avec différentes solubilités, en bon accord avec la théorie de Le Claire. Comme pour le volume, la diffusion aux joints est caractérisée par une forte interaction lacune-impureté.

Cependant, comparées à l'autodiffusion, la forte valeur de l'énergie d'activation en volume et la faible valeur de l'énergie aux joints montrent que les interactions sont de nature différente pour ces deux modes de diffusion. Le même phénomène se retrouve pour la diffusion aux joints d'un couple voisin — cobalt dans cuivre ([15]) — de faible solubilité lui aussi et dont l'énergie d'activation est très proche de notre cas ($Q_j$ = 22 kcal/mole).

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill Book Cy, New York, 1958.
(2) P. L. GRUZIN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 86, 1952.
(3) T. HIRONE, S. MIURA et T. SUZUOKA, *Jal. Phys. Soc. Jap.*, 16, n° 12, 1961, p. 2456.
(4) T. S. LUNDY et R. A. PADGETT, *Trans. Met. Soc. AIME*, 242, n° 9, 1968, p. 1897.
(5) T. EGUCHI, Y. IIJIMA et K. HIRANO, *Crys. latt. Defects*, 4, 1973, p. 265.
(6) A. R. WAZZAN, P. TUNG et L. B. ROBINSON, *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, p. 5316.
(7) M. BADIA, *Thèse Doctorat*, Nancy, 1969.
(8) A. D. LE CLAIRE, *Phil. Mag.*, 7, 1962, p. 141.
(9) J. PELLEG, *Phil. Mag.*, 20, 1969, p. 1023.
(10) D. MARCHIVE, D. DUC, D. TREHEUX et P. GUIRALDENQ, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 25.
(11) J. C. FISHER, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 74.
(12) R. T. WHIPPLE, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 1225.
(13) T. SUZUOKA, *Trans. Jap. Inst. Met.*, 2, 1961, p. 25.
(14) W. LANGE, A. HASSNER et G. MISCHER, *Phys. Stat. sol.*, 5, 1964, p. 63.
(15) S. D. GERTSRIKEN et T. K. YATSENKO, *Probl. Phys. Meta. Métallo, Akad. Nauk. Ukr. SSSR*, 11, 1960, p. 117.
(16) *Analyse* : %, C = 0,043; Mn = 0,24; Si = 0,04; S = 0,005; P = 0,002; Co = 0,25; Cu = 0,012.

*Service de Métallurgie physique,*
*École centrale de Lyon,*
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Paramètres d'étalonnage d'une pile à électrode en verre pour des titrages acido-basiques en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Claude Rossi** et **Serge Combet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étalonnage, sur toute l'étendue expérimentale du domaine de pH, d'une pile électrochimique est réalisé à partir d'un titrage d'acide fort par une base forte. L'ajustement paramétrique non linéaire de la loi utilisée montre qu'il faut en général considérer deux domaines différents pour la détermination des deux coefficients directeurs de la courbe $pH_{lu} = f(pH_{reel})$. Ces quatre paramètres spécifiques de la pile utilisée et le volume d'équivalence du titrage d'étalonnage permettent l'exploitation par différence des titrages de mélanges d'acides forts et faibles.

Pour effectuer l'étalonnage de la pile protométrique par un titrage, nous avons montré [(2), (3), (5)] qu'il convenait de conserver la pente expérimentale $\alpha^*$ de la courbe de réponse $pH_{lu} = f(pH_{réel})$ de cette pile sous la forme d'un paramètre ajustable dans la loi $pH_{lu} = f(v)$. La signification détaillée de ce paramètre sera discutée plus loin.

En partant de nos résultats antérieurs [(2), (5)] la loi générale du titrage en milieu aqueux d'un acide fort par une base forte, de titre molaire *m*, valable sur l'étendue complète du domaine de pH est :

(1) $$10^{-(pH_{lu}/\alpha^*)-pHe\,(1-(1/\alpha^*))} = \frac{ve-v}{V+v}\, m\,\gamma_{H^+} + 10^{(pH_{lu}/\alpha^*)+pHe\,(1-(1/\alpha^*))-pKE},$$

où $pKE = -\log C_{H^+}\, C_{OH^-}\, \gamma^2_{H^+}$.

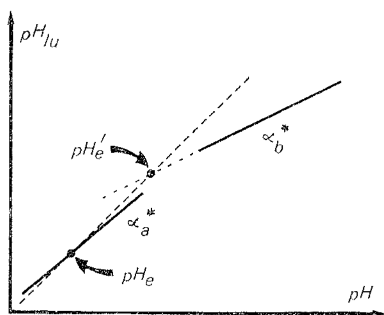



Fig. 1

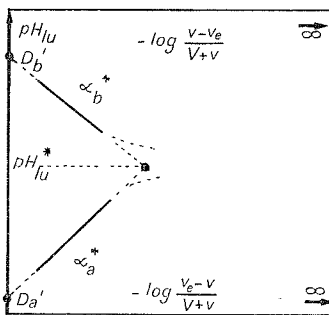



Fig. 2

Pour la vérifier sans faire d'hypothèse restrictive sur les paramètres instrumentaux, on choisit sur un même titrage d'effectuer un ajustement paramétrique pondéré (2) des deux expressions (2) et (3) valables respectivement en milieu acide et basique :

(2) $$pH_{lu} = \alpha_a^* \log\frac{V+v}{ve-v} + D'_a \qquad \text{avec} \quad \frac{C_{OH^-}}{m} \ll \frac{ve-v}{V+v},$$

(3) $$pH_{lu} = \alpha_b^* \log\frac{v-ve}{V+v} + D'_b \qquad \text{avec} \quad \frac{C_{H^+}}{m} \ll \frac{v-ve}{V+v},$$

ou

(4) $$D'_a = -\alpha_a^* \log m\,\gamma_{H^+} - pH\,e\,(\alpha_a^* - 1),$$

(5) $$D'_b = \alpha_b^* \log m\,\gamma_{H^+} + \alpha_b^* \log m\,\gamma_{H^+} - pH\,e'\,(\alpha_b^* - 1).$$

Les conditions de validité de (2) et (3) qui sont indiquées par les inégalités conduisent pratiquement à exclure les observations telles que par exemple : $5{,}8 < \mathrm{pH} < 8{,}2$ pour $m = 0{,}02$ mole.l$^{-1}$ et $6{,}6 < \mathrm{pH} < 7{,}4$ pour $m = 0{,}71$ mole.l$^{-1}$.

La technique expérimentale ([3]) permet effectivement d'obtenir des mesures parfaitement stables et reproductibles dans tout le domaine autorisé par ces conditions de validité (*voir* tableau).

TABLEAU

| $C_{acide}$ (mole.l$^{-1}$) | | V (ml) | $pH_{inf}$ / $pH_{sup}$ | $\alpha^*_{a/b}$ | $D^*_{a/b}$ | $ve_{a/b}$ | $\sigma_{ext\,(a/b)}$ | Nombre de points | pKE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,20.10$^{-2}$... | 0,64 | 40,00 | 1,572 | 1,014 | 0,202 | 2,0028 | 9.10$^{-4}$ | – | 13,88 |
| | | | 4,452 | ±3.10$^{-3}$ | 4.10$^{-3}$ | 7.10$^{-4}$ | | 32 | ±0,05 |
| | | | 9,916 | 0,982 | 13,643 | 2,0102 | 8,6.10$^{-4}$ | – | |
| | | | 12,144 | ±4.10$^{-3}$ | ±6.10$^{-3}$ | ±8.10$^{-4}$ | | 25 | |
| 1,95.10$^{-2}$... | 0,71 | 40,00 | 1,644 | 0,997 | 0,089 | 1,0994 | 5.10$^{-4}$ | – | 13,77 |
| | | | 4,423 | ±2.10$^{-3}$ | ±4.10$^{-3}$ | ±4.10$^{-4}$ | | 31 | ±0,05 |
| | | | 9,526 | 0,97 | 13,47 | 1,109 | 1,1.10$^{-3}$ | – | |
| | | | 11,634 | ±1.10$^{-2}$ | ±2.10$^{-2}$ | ±1.10$^{-3}$ | | 20 | |
| 1,84.10$^{-4}$... | 0,20 | 50,00 | 3,918 | 1,052 | 1,669 | 0,419 | 1.10$^{-3}$ | – | 13,17 |
| | | | 5,870 | ±1,2.10$^{-2}$ | ±3.10$^{-2}$ | ±1,2.10$^{-3}$ | | 20 | ±0,05 |
| | | | 8,390 | 1,097 | 12,30 | 0,428 | 1,3.10$^{-3}$ | – | |
| | | | 10,197 | ±1.10$^{-2}$ | ±2.10$^{-2}$ | ±1,6.10$^{-3}$ | | 23 | |
| 1,76.10$^{-4}$... | 0,20 | 50,00 | 3,879 | 1,025 | 1,72 | 0,400 | 8,5.10$^{-4}$ | – | 13,24 |
| | | | 5,753 | 1.10$^{-2}$ | ±2.10$^{-2}$ | ±1.10$^{-3}$ | | 18 | ±0,05 |
| | | | 8,632 | 1,133 | 12,33 | 0,420 | 1,7.10$^{-3}$ | – | |
| | | | 10,163 | ±2.10$^{-2}$ | ±4.10$^{-2}$ | ±3.10$^{-3}$ | | 20 | |

Température de la cellule 25 ± 0,01°C; $\sigma_v = 0{,}0011$; $\sigma_{pH\,lu} = 0{,}001$.
pH$e$ = 1,098 (standardisation avec HCl 0,1 M); I = force ionique en mole.l$^{-1}$.

L'examen de ces résultats montre qu'il faut en général considérer deux domaines différents pour la détermination de $\alpha^*$. Les droites correspondantes (exemple *fig.* 1) coupent la droite de pente 1 en des points notés pH $e$ et pH $e'$, l'un d'entre eux, ici pH $e$, correspondant à la valeur imposée lors de l'opération préliminaire unique de standardisation. Sur le graphe représenté (*fig.* 2), l'intersection des deux droites expérimentales permet d'écrire en ce point :

$$\mathrm{pH}^* = \frac{\mathrm{pH}^*_{lu}}{\alpha^*_a} + \mathrm{pH}\,e\left(1 - \frac{1}{\alpha^*_a}\right) = \frac{\mathrm{pH}^*_{lu}}{\alpha^*_b} + \mathrm{pH}\,e'\left(1 - \frac{1}{\alpha^*_b}\right)$$

et par suite :

(6)
$$\mathrm{pKE} = \frac{2}{\alpha^*_a + \alpha^*_b}\left(\mathrm{D}'_a \frac{\alpha^*_b}{\alpha^*_a} + \mathrm{D}'_b\right) + 2\,\mathrm{pH}\,e\left(1 - \frac{1}{\alpha^*_a}\right).$$

Les paramètres $a^*_a$ et $\alpha^*_b$ rendent compte des variations expérimentales faibles du type : erreur d'alcalinité de l'électrode en verre, variation du potentiel de jonction liquide, carbonatation résiduelle du réactif titrant.

Ces résultats sont en accord avec la littérature [(7), (8)]. Sillén et Biedermann ont admis, pour des concentrations en protons comprises entre 0,1 et 0,6 mole.$l^{-1}$, une variation linéaire du potentiel de jonction en fonction de $C_{H^+}$, résultats confirmés par Liberti et Light (6) ($E_j = j_A C_{H^+}$ en milieu acide et $E_{jB} = j_B C_{OH^-}$ en milieu alcalin).

Notre point de vue consiste à écrire à partir de la relation de Nernst en prenant pour définition : $pH = -\log C_{H^+} \gamma_{H^+}$ :

$$E = E^0 - k\,pH - E'_j, \tag{7}$$

soit respectivement pour l'opération de standardisation repérée par l'indice *e* et pour toute autre mesure :

$$\frac{E_e - E^0 + E'_{je}}{k} = -pH\,e, \tag{8}$$

$$\frac{E - E^0 + E'_{je}}{k} = -pH_{lu}. \tag{9}$$

La combinaison de (7), (8) et (9) conduit aux relations (10) et (11) respectivement pour le milieu acide et alcalin :

$$E'_{jA} = E'_{je} + (pH_{lu} - pH\,e)\,(\alpha^*_a - 1)\frac{k}{\alpha^*_b}, \tag{10}$$

$$E'_{jB} = E'_{je} + (pH_{lu} - pH\,e')(\alpha^*_b - 1)\frac{k}{\alpha^*_b}. \tag{11}$$

Les paramètres $\alpha^*_{a/b}$ permettent de rendre compte globalement des perturbations expérimentales précitées sans qu'il soit nécessaire de les détailler. Ces perturbations doivent toutefois rester faibles pour que les équations (2) et (3) soient rigoureusement applicables. Cette validité se contrôle par l'analyse des écarts entre valeurs ajustées et expérimentales qui doivent être de l'ordre de grandeur de la précision des mesures et présenter une répartition aléatoire.

La connaissance des quatre paramètres expérimentaux ($\alpha^*_a$, $\alpha^*_b$, $D'_a$, $D'_b$) caractéristiques de la pile électrochimique et des grandeurs paramétriques *ve* de l'étalonnage permet donc d'obtenir la loi recherchée, $pH_{lu} = f(v)$, nécessaire pour l'exploitation différentielle (2) du titrage d'acide faible réalisé aussitôt après.

(*) Séance du 14 avril 1975.


(1) M. Dole, *L'électrode en verre*, Dunod, Paris, 1952.
(2) S. Combet et C. Rossi, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 188.
(3) C. Rossi, *Thèse de Spécialité*, Marseille, 1972.
(4) R. G. Bates, *Determination of pH Theory and Practice*, J. Wiley, New York, 1958.
(5) C. Rossi et S. Combet, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 120.
(6) A. Liberti et T. S. Light, *J. Chem. Ed.*, 39, 1962, p. 236-239.
(7) E. Ekedahll et L. G. Sillén, *Ark. Kem.*, 22 A, n° 16, 1946, p. 7.
(8) G. Biedermann et L. G. Sillén, *Ark. Kem.*, 5, 1953, p. 425-440.



*Laboratoire de Physicochimie ionique*
*et macromoléculaire,*
*3, place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence et caractérisation d'un hétéropoly-acide* 11-*tungsto* (VI) 1-*germano* (IV)-*silicique*. Note (*) de Mme **Geneviève Salamon-Bertho** et M. **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action du bioxyde de germanium (ou du tétrachlorure) sur l'ion 11-tunsgto-silicate α en solution aqueuse (pH 0-4) conduit à la formation quantitative de l'hétéropolyanion $[SiGeW_{11}O_{40}H]^{5-}$, identifié par polarographie et spectrophotométrie d'absorption. Stable en milieu acide, il libère quantitativement par alcalinisation l'ion $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$.

Les ions mixtes du type $[XZW_{11}O_{40}H_x]^{y-}$ (X, à caractère le plus souvent non métallique; Z, métal de transition, appartenant communément à la série 3 *d*) prennent naissance en général dans des milieux où $[XW_{12}O_{40}]^{p-}$ est dégradé en $[XW_{11}O_{39}]^{(p+4)-}$.

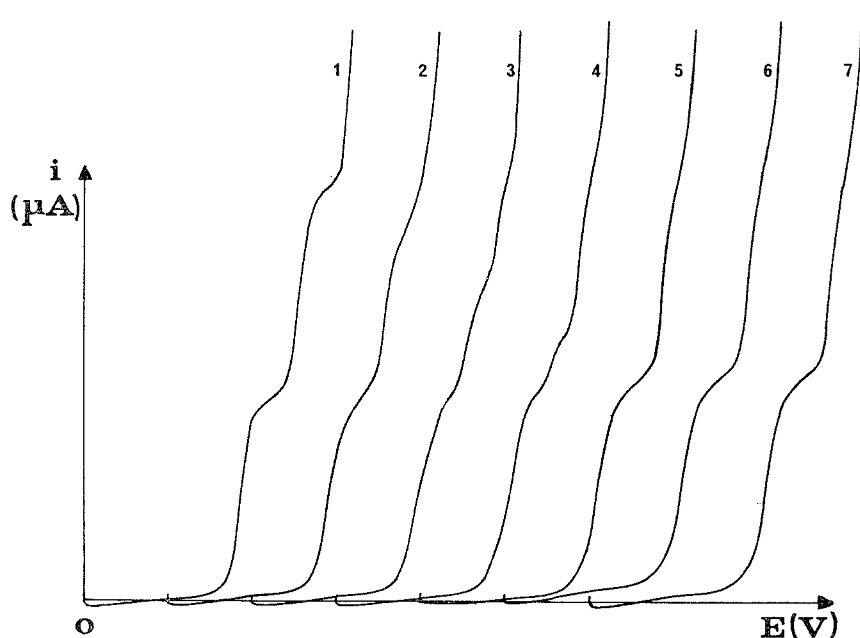



Fig. 1. — Polagrammes de solutions $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ $10^{-3}$ M en tampon monochloracétique 0,5 M pH = 2,56 pour différents rapports Ge/Si.

| Courbes...... | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ge/Si............ | 0 | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,50 |

Chaque polagramme est décalé de −0,3 V par rapport au précédent.

Leur formation résulte de l'addition du cation métallique Z sur l'ion de la série 11 qui présente une « lacune » de forte densité électronique [(1), (2)].

Nous décrivons ici un nouvel hétéropolyacide de formule $[SiGeW_{11}O_{40}H]^{5-}$. A l'inverse des précédents, celui-ci n'est stable qu'à des pH inférieurs au domaine de stabilité de $SiW_{11}$ (4), zone où s'effectue, en l'absence de germanium, la transformation $SiW_{11} \rightarrow SiW_{12}$; ce dernier n'étant pas réactif, la formation de l'ion mixte ne peut avoir lieu que par l'action de germanium sur $SiW_{11}$, rendue possible par la lenteur de la transformation $SiW_{11} \rightarrow SiW_{12}$.

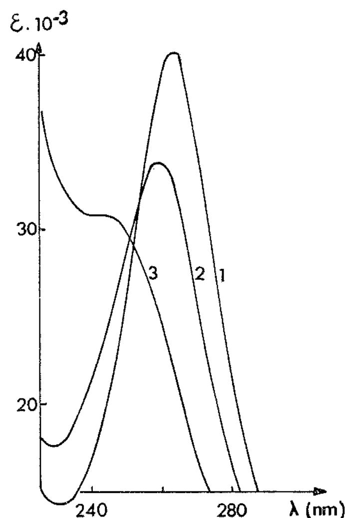



Fig. 2

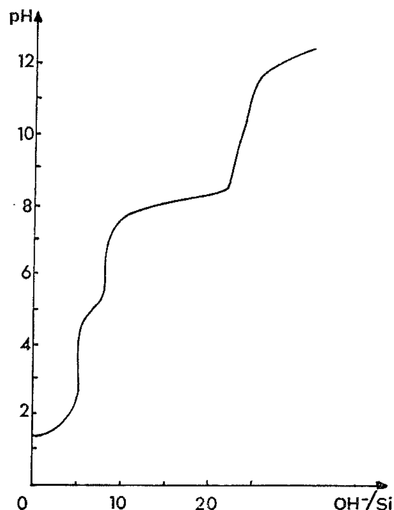



Fig. 3

Fig. 2. — Spectres d'absorption ultraviolet.
(1) $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, (2) $[SiGeW_{11}O_{40}H]^{5-}$, (3) $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$.

Fig. 3. — Dégradation alcalimétrique de $[SiGeW_{11}O_{40}H]\,H_5$ ($Si = 10^{-2}$ M, NaCl = 1 M).

Mise en évidence. — 1° *Étude polarographique*. — *a*. En milieu HCl 1 N où a lieu, en l'absence de germanium, la transformation $SiW_{11} \rightarrow SiW_{12}$, l'addition de germanium sous forme de bioxyde ou de tétrachlorure, à une solution de 11-tungsto-silicate de potassium dans les proportions $Ge/Si \geqq 1$ inhibe totalement la réaction précédente. Pour des rapports inférieurs, l'évolution des polarogrammes en fonction de l'addition croissante de germanium ($Si = 10^{-3}$ M) effectués sur des solutions préalablement chauffées à 75°C pendant 48 h, montre une diminution linéaire de la hauteur de la première vague appartenant à $SiW_{12}$ jusqu'au rapport $Ge/Si = 1$.

*b*. L'addition de quantités croissantes de Ge à $SiW_{11}$ dans différents milieux ($0 < pH < 4$) entraîne, aussitôt après la préparation des solutions, une diminution linéaire de la hauteur de la deuxième vague polarographique (appartenant à $SiW_{11}$) qui s'annule exactement pour le rapport $Ge/Si = 1$ (*fig.* 1). Au-delà de ce rapport les polarogrammes présentent deux vagues distinctes de 2 F chacune, de potentiel de demi-vague plus négatif que celles de $SiW_{11}$. Un dédoublement de la première vague est observable à partir de pH ~ 3,5 (tableau).

2° *Étude spectrophotométrique.* — L'addition progressive de $GeCl_4$ à une solution de 11-tungsto silicate de potassium tamponnée à pH 3,48 ($Si = 10^{-3}$ M) provoque instantanément l'apparition d'un pic d'absorption à 258 nm dont l'intensité varie linéairement avec la proportion de germanium introduite jusqu'au rapport Ge/Si = 1. La figure 2 représente les spectres d'absorption des dérivés $SiW_{11}$, $SiW_{12}$ et $SiGeW_{11}$, nettement différenciés.

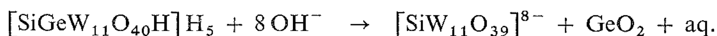
TABLEAU

*Potentiels de demi-vague, relatifs aux dérivés* $SiW_{11}$ *et* $SiGeW_{11}$ *mesurés dans différents milieux*
(les chiffres romains indiquent le nombre d'électrons introduits dans l'ion)

| Milieu | Composé | 0 | I | II | IV |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl 0,8 M | $SiW_{11}$ | | −0,40 | | −0,61 |
| | $SiGeW_{11}$ | | −0,49 | | −0,71 |
| HCl 0,03 M, NaCl 0,97 M, pH = 1,42 | $SiW_{11}$ | | −0,5 | | −0,71 |
| | $SiGeW_{11}$ | | −0,56 | | −0,81 |
| Tampon monochloracétique 0,5 M, pH = 2,55 | $SiW_{11}$ | | −0,56 | | −0,77 |
| | $SiGeW_{11}$ | | −0,63 | | −0,87 |
| Tampon monochloracétique 0,5 M, pH = 3,48 | $SiW_{11}$ | | −0,64 | | −0,85 |
| | $SiGeW_{11}$ | | −0,62 | −0,74 | −0,94 |

Obtention et stabilité. — L'hétéropolyacide est obtenu à l'état pur en solution selon une méthode antérieurement décrite (3) par purification sur résines échangeuses d'ions de solutions acides renfermant les quantités stœchiométriques de $SiW_{11}$ et $GeCl_4$.

Son nombre de fonctions acides est déterminé par titrage conductimétrique par la soude ou la quinoléine ($Si = 2.10^{-3}$ M) cette dernière donnant un sel très peu soluble. La linéarité de la branche descendante indique que les cinq acidités ainsi mises en évidence sont fortes et voisines. La courbe de titrage potentiométrique donne de même un saut de pH très net pour cinq équiv. de base (*fig.* 3). Dans la zone où le pH varie d'environ 7 à 9,50 il y a précipitation d'oxyde de germanium hydraté. La dégradation de l'hétéropolyanion se traduit par un saut de pH final à 24 équiv. en conformité avec la stœchiométrie de transformation du penta-acide en $HSiO_3^-$, $HGeO_3^-$ et $WO_4^{=}$. En fait la courbe montre un stade intermédiaire dans cette dégradation qui est la formation de l'ion $SiW_{11}O_{39}^{8-}$. Celle-ci se traduit par un saut intermédiaire à huit équiv. conformément à



$$[SiGeW_{11}O_{40}H]H_5 + 8\,OH^- \rightarrow [SiW_{11}O_{39}]^{8-} + GeO_2 + aq.$$

L'évolution des spectres entre cinq et huit équiv. indique par la présence d'un point isobestique à 250 nm l'existence des deux espèces en solution, $GeO_2$ n'étant pas absorbant à cette longueur d'onde.

Les solutions aqueuses de l'hétéropolyacide sont très stables en milieu acide. L'examen des spectres et des polarogrammes effectués à la concentration $2.10^{-3}$ M en hétéropolyacide montre que celui-ci reste stable en milieu $HClO_4$ 2 M.

Les conditions de formation de l'hétéropolyacide décrit ici apportent un élément nouveau dans l'étude de la réactivité des hétéropolyanions non saturés car elles permettent d'envisager la synthèse de composés du type $[X_2W_{11}O_{40}H_x]^{y-}$ où l'hétéroatome X

adopterait deux coordinences différentes dans la structure de l'hétéropolyanion. Le composé correspondant à X = Ge a été mis en évidence et son étude est actuellement en cours.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) C. Tourne et G. Tourne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 1124
(2) G. Salamon-Bertho, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 683.
(3) B. Charreton et G. Salamon-Bertho, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2903.
(4) Notation abrégée.

*Laboratoire de Chimie III associé au C. N. R. S.*
n° 146,
*Université Pierre-et-Marie-Curie,*
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* $T_xHfS_2$ (T = Fe, Co, Ni) *et la phase* $Cu_xHf_2S_4$. Note (*) de MM. **Christian Moreau**, **Michel Spiesser** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Par réaction entre le fer, le cobalt et le nickel, ou le cuivre, sur le disulfure de hafnium, on obtient dans les trois premiers cas une solution solide avec occupation de sites tétraédriques du réseau $HfS_2$ cependant que le cuivre mène à une phase de type spinelle. Les limites de phases ont été fixées par voie densitométrique et étude des variations de paramètres de mailles.

Des mélanges intimes de disulfure de hafnium et de fer, cobalt ou nickel, pulvérulents, portés à 800°C, réagissent pour mener à des produits noirs dont la caractérisation a été faite par voie chimique, cristallographique et densitométrique. Les métaux utilisés étaient

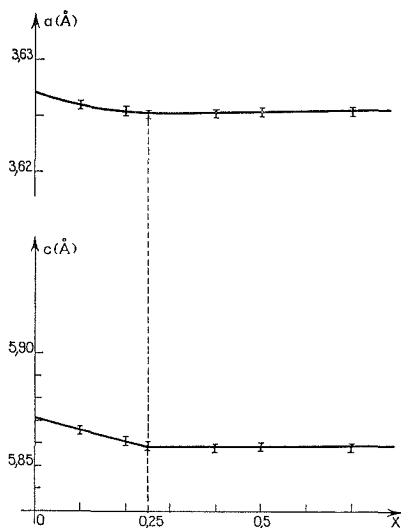



Fig. 1

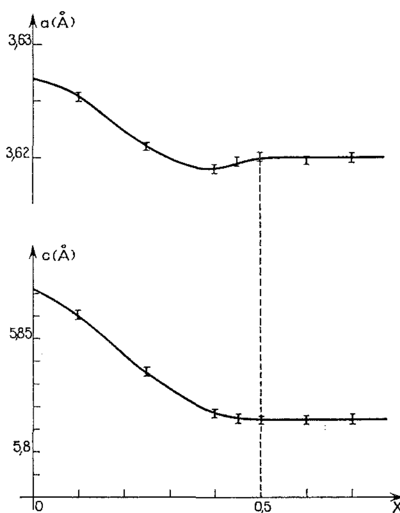



Fig. 2

Fig. 1. — Variation des paramètres *a* et *c* dans le système $Fe_xHfS_2$.
Fig. 2. — Variation des paramètres *a* et *c* dans le système $Ni_xHfS_2$.

de pureté 4 N. Le disulfure de hafnium, obtenu au préalable par combinaison directe des éléments, était stoechiométrique. Nous opérons en tubes scellés revêtus intérieurement d'un mince film de carbone. Plusieurs cycles de chauffage d'une semaine à 800°C, séparés par des broyages en atmosphère inerte ont été réalisés. Avant ouverture les tubes sont trempés à l'eau glacée.

Les spectres X, réalisés à la chambre de Guinier, sont proches de celui de $HfS_2$ : ils en dérivent par évolution continue des paramètres *a* et *c* en fonction de la teneur en fer, en cobalt ou en nickel. Cette évolution est suffisamment importante pour permettre une détermination précise de la composition limite. Les figures 1, 2 et 3, rendent compte des variations $a = f(x)$ et $c = f(x)$ pour les trois composés $M_x\,HfS_2$. Les courbes fixent

la teneur maximale en inséré à $x = 0{,}25$ pour le fer, $x = 0{,}33$ pour le cobalt et $x = 0{,}50$ pour le nickel. Les mesures de densité confirment ces résultats (*fig.* 4). Par ailleurs les valeurs expérimentales des densités sont en accord avec celles que l'on peut calculer en admettant une insertion de métal dans $HfS_2$.

En mettant en œuvre une méthode de transport sous faible pression d'iode (1 mg/cm$^3$) avec un gradient de température de 50° (900-950°C), il nous a été possible d'obtenir des

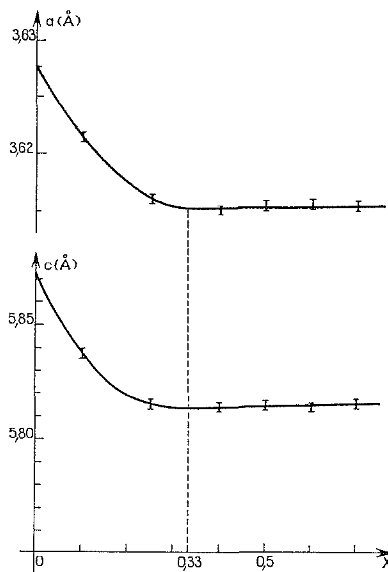



Fig. 3. — Variation des paramètres *a* et *c* dans le système $Co_xHfS_2$.

monocristaux pour ces trois systèmes. Une étude structurale complète a été effectué sur un monocristal de composition $Ni_{0,36}HfS_2$ (composition vérifiée à la microsonde de Castaing).

Dans l'hypothèse d'une symétrie comparable à celle de $HfS_2$, les paramètres seraient :

$$a = 3{,}620 \pm 0{,}005 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad c = 5{,}821 \pm 0{,}007 \text{ Å}.$$

L'examen des intensités mesurées sur un diffractomètre automatique « Nonius CAD 3 » conduit à envisager une symétrie de type monoclinique bien que les paramètres soient ceux de la maille orthohexagonale

$$a = 6{,}27 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \qquad b = 3{,}620 \pm 0{,}05 \text{ Å}; \qquad c = 5{,}821 \pm 0{,}007 \text{ Å}; \qquad \beta = 90°.$$

La densité mesurée $d = 6{,}45$, implique la présence de deux motifs par maille élémentaire ($d_{\text{calc}} = 6{,}52$). Les indices de Miller $h\ k\ l$ attribués aux différentes taches vérifient la condition d'existence suivante : $h+k = 2\,n$. Les groupes spatiaux $C_2$, $C\,m$ et $C_2/m$ sont possibles. L'examen des projections de Patterson nous permet de placer les atomes de hafnium et de soufre dans des positions comparables à celles qu'ils occupent dans $HfS_2$. Deux

types de sites sont envisageables pour le nickel : sites octaédriques et sites tétraédriques. Les calculs d'affinement, effectués dans les trois groupes possibles et pour ces deux types de sites, conduisent à retenir le groupe $C_2/m$ avec le nickel en site tétraédrique. Les positions

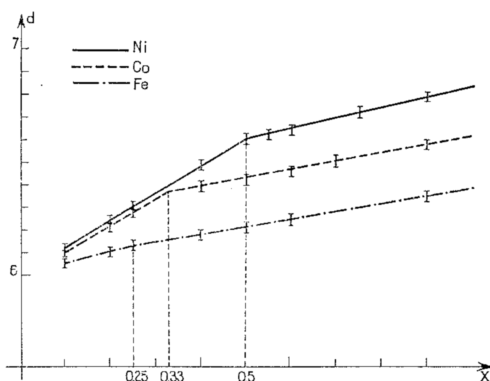



Fig. 4. — Variation de la densité dans les systèmes $T_xHfS_2$.

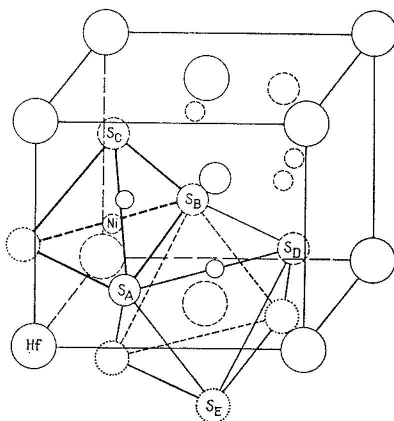



Fig. 5. — Structure de $Ni_{0,36}HfS_2$.

atomiques sont données dans le tableau I. 456 taches $[I > 2\sigma(I)]$ ont été prises en considération. Le facteur R s'abaisse à 0,13 avant corrections d'absorption et sans introduction de facteurs thermiques anisotropes.

TABLEAU I

| Atomes | Position | *x* | *y* | *z* | B |
|---|---|---|---|---|---|
| Hf........ | 2 *a* | 0 | 0 | 0 | 0,23 |
| S......... | 2 *i* | 0,3332 | 0 | 0,2514 | 0,36 |
| Ni........ | 4 *i* | 0,333 | 0 | 0,647 | 1,90 |

Le calcul des distances interatomiques montre que le site du nickel est déformé (tableau II). La structure obtenue (*fig.* 5) rapproche nettement ces phases des homologues $M_xZrS_2$ (1) et les différencie des composés $M_xTiS_2$ (2).

TABLEAU II

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hf−Hf | 3,620 (0) Å | $Ni-S_C$ | 2,338 (9) Å |
| $S_A-S_B$ | 3,620 (0) Å | Hf−Ni | 2,905 (5) Å |
| $S_A-S_C$ | 3,570 (1) Å | | |
| $S_D-S_E$ | 3,594 (3) Å | $S_A-Ni-S_C$ | 104,9 (0) ° |
| Ni−Ni | 2,746 (8) Å | $S_A-Ni-S_B$ | 113,6 (0) ° |
| Hf−S | 2,551 (2) Å | $S_A-Hf-S_D$ | 90,4 (1) ° |
| $Ni-S_A$ | 2,162 (2) Å | $S_E-Hf-S_D$ | 89,5 (9) ° |

Des méthodes d'investigation analogues à celles exposées précédemment font apparaître une réaction cuivre-$HfS_2$ dès 850°C. Une phase de type spinelle peut alors être caractérisée. Non stoechiométrique, elle se manifeste dès la composition $Cu_{0,25}HfS_2$ (le paramètre *a* vaut alors 10,315 ± 0,005 Å), mais la valeur idéale $Cu_{0,50}HfS_2$ n'est pas atteinte. Il s'agit d'un spinelle direct dont l'étude approfondie est actuellement en cours en ce qui concerne ses propriétés physiques et la nature des défauts responsables de la non-stoechiométrie. Une telle phase spinelle se retrouve dans les systèmes Cu-$TiS_2$ [(3), (4), (5)] et Cu-$ZrS_2$ (6). Le comportement du cuivre est ici en continuité avec celui du fer, du cobalt, du nickel, mais l'occupation de sites tétraédriques se fait dans un empilement cubique à faces centrées en soufre et non plus hexagonal compact.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) L. Trichet et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 394.
(2) M. Danot, J. Bichon et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3063-3066.
(3) H. Hahn et B. Harder, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 257-259.
(4) N. Le Nagard et O. Gorochov, *Comptes rendus* 279, série C, 1974, p. 635.
(5) Collin, N. Le Nagard et O. Gorochov, *M.R.B.* (à paraître).
(6) L. Trichet et J. Rouxel, *Comptes rendus* 267, série C, 1968, p. 1322.

*Laboratoire de Chimie minérale A,*
*E.R.A.* 472,
*U.E.R. de Chimie de Nantes,*
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une nouvelle phase quaternaire du système* Si-Al-O-N. Note (*) de MM. **Daniel Brachet**, **Paul Goursat** et **Michel Billy**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une nouvelle phase du système Si-Al-O-N, désignée par δ et répondant à la formule $SiAl_4N_4O_2$, peut être préparée par décomposition thermique d'une solution solide d'alumine dans le nitrure de silicium β à 1 650-1 700°C sous argon.

On connaît depuis peu l'existence de différentes phases quaternaires dans le système Si-Al-O-N dont les applications éventuelles en tant que réfractaire suscitent l'intérêt des céramistes à la recherche de nouveaux matériaux performants. Ces phases ayant été obtenues principalement par solubilisation de l'alumine dans le réseau du nitrure de silicium β [(1), (2)] ou du silicium et de l'azote dans l'alumine (3) (phase γ), il nous a semblé intéressant d'aborder ce système à partir de l'oxynitrure de silicium $Si_2N_2O$ dont la thermolyse conduit précisément au nitrure $Si_3N_4$ (4).

Dans une première série d'essais, nous avons déterminé par radiocristallographie (radiation $K_\alpha$ du cuivre) la nature des phases obtenues à partir de mélanges équimolaires $Si_2N_2O/\alpha\text{-}Al_2O_3$, préalablement pastillés sous 2 t/cm² puis chauffés en régime isotherme sous atmosphère inerte d'argon. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-joint :

TABLEAU

*Traitement thermique de mélanges équimolaires* $Si_2N_2O/Al_2O_3$

| Température (°C) | Durée du palier (h) | Produits formés |
|---|---|---|
| 1 300........... | 12 | Mullite (traces) |
| 1 450........... | 48 | Mullite + $Si_3N_4$ (traces) |
| 1 550........... | 6 | Mullite (traces) + sol.-sol. β' $Si_3N_4$ (2) |
| 1 600-1 650...... | 4 | Solution solide β' $Si_3N_4$ (2) |
| 1 650-1 750...... | 4 | Phase inédite δ |

Ces résultats montrent que l'oxynitrure de silicium réagit avec l'alumine au-dessous de 1 500°C avec formation de mullite et de nitrure $Si_3N_4$, le mécanisme réactionnel étant comparable à celui trouvé dans le cas du système $Si_2N_2O/MgO$ [(5), (6)]. Aux températures supérieures, le nitrure de silicium formé par décomposition de l'oxynitrure $Si_2N_2O$ conduit, en présence d'alumine, à la solution solide β' $Si_3N_4$ [(1), (2)].

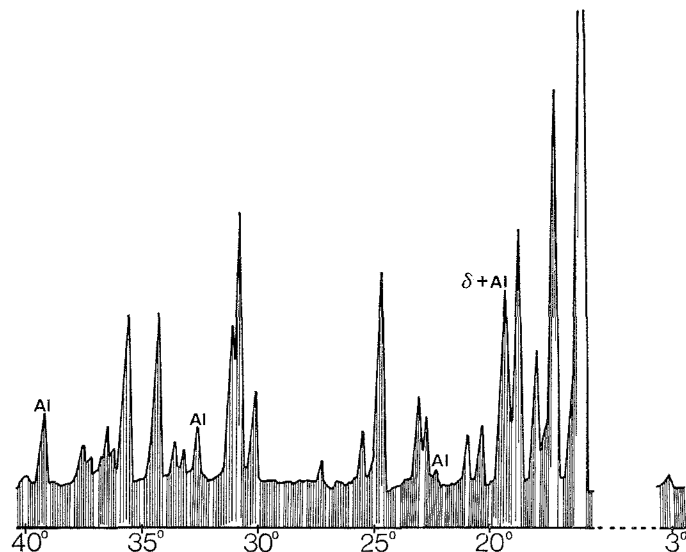
Cette dernière disparaît, dans le domaine de température 1 650-1 700°C, au profit d'une nouvelle phase quaternaire du système Si-Al-O-N, phase ici désignée par δ, dont le spectre de diffraction des rayons X est reproduit sur la figure ci-jointe.

Mais dans les conditions précitées (rapport molaire $Si_2N_2O/Al_2O_3 = 1/1$), la phase δ coexiste avec de l'alumine en excès. Nous avons donc cherché à obtenir cette phase à l'état pur en modifiant la composition initiale des mélanges, les traitements thermiques étant par ailleurs effectués à 1 700°C, pendant 4 h, sous pression atmosphérique d'argon.

L'analyse radiocristallographique des résidus de thermolyse montre que l'alumine disparaît lorsque la composition molaire des binaires $Si_2N_2O/Al_2O_3$ est supérieure à 71,5 % en oxynitrure :

| $\frac{Si_2N_2O}{Si_2N_2O+Al_2O_3}$ | 0,6 | 0,7 | 0,8 |
|---|---|---|---|
| Phases obtenues | $\alpha Al_2O_3+\delta$ | | $\delta$ |

La phase δ appartient au système quaternaire Si-Al-O-N comme l'attestent les résultats de l'analyse chimique élémentaire, le silicium et l'aluminium étant dosés par absorption




Spectre de diffraction X de la phase δ Si-Al-O-N (radiation $K_\alpha$ du cuivre).

atomique après fusion par le mélange $H_3BO_3$-$CO_3Na_2$-$CO_3K_2$, l'azote par oxydation de voie sèche à l'aide du mélange $PbCrO_4$-PbO à 1 000°C, et l'oxygène par différence. Les teneurs pondérales moyennes ainsi obtenues (%),

$$Si = 12,5; \quad Al = 48,0; \quad N = 24,7 \quad et \quad O = 14,8,$$

correspondent aux rapports atomiques suivants :

$$Al/Si = 3,98 \quad N/Si = 3,96 \quad et \quad O/Si = 2,07,$$

soit à une composition globale moyenne définie par la formule $SiAl_4N_4O_2$.

La formation intermédiaire de solution solide β' $Si_3N_4$ au cours de la réaction du système oxynitrure-alumine sous argon entre 1 650 et 1 700°C suggère que la phase δ est un produit de dégradation thermique de la phase β'. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons envisagé, dans une seconde série d'essais, l'étude de la thermolyse d'une solution solide d'alumine dans le nitrure β $Si_3N_4$ préalablement préparée à 1 650°C sous azote et de teneur pondérale (%) :

$$Si = 29,05; \quad Al = 27,25; \quad N = 20,9 \quad et \quad O = 22,8.$$

On obtient effectivement la phase δ dans ces conditions après un traitement thermique de 2 h à 1 700°C en atmosphère inerte d'argon. L'analyse thermogravimétrique couplée à la chromatographie en phase gazeuse montre par ailleurs que la décomposition de la solution solide β′ s'effectue avec dégagement d'azote et de monoxyde SiO.

Notons enfin que la phase δ, dont la composition moyenne répond à la formule $SiAl_4N_4O_2$, présente un certain domaine de non stœchiométrie que nous cherchons à définir. Sa dégradation thermique, qui conduit notamment à la formation d'une autre phase du système Si-Al-O-N, est en cours d'étude.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) Y. Oyama et O. Kamigaito, *Japan J. Appl. Phys.*, 10, 1971, p. 1637.
(2) K. H. Jack et W. I. Wilson, *Nature Physical Science*, 238, 1972, p. 28.
(3) J. P. Torre et A. Mocellin, *Proceeding of the 6th Symposium of Special Ceramics*, Stoke-On-Trent, 1974.
(4) P. Lortholary et M. Billy, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1343.
(5) J. P. Mary, P. Lortholary, P. Goursat, M. Billy et J. Mexmain, *Bull. Soc. Fr. Céramique*, 105, 1974, p. 3.
(6) P. Lortholary, *Thèse*, Limoges 1975, AO CNRS 8608.

*Laboratoire de Chimie minérale*
*et Cinétique hétérogène,*
*E. R. A. n° 539 du C. N. R. S.,*
*« Céramiques nouvelles type nitrure »,*
*Université de Limoges,*
123, *rue Albert Thomas,*
87100 *Limoges.*

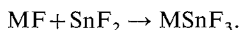
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallochimique d'une série de composés fluorés de l'étain II* : $M^ISnF_3$. Note (*) de MM. **Abbas Lari Lavassani, Louis Cot, Claude Geneys** et **Christian Avinens**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation et les caractéristiques cristallographiques des fluorures doubles $MSnF_3$ sont précisées : M = K, Rb, Cs et $NH_4$. $CsSnF_3$ est isostructural de $CsSnCl_3$. Les ions $F_2Cl^-$ et $FCl_2^-$ existent à l'état solide.

Dans une Note précédente (1) nous avons présenté l'étude cristallochimique des pentafluorodistannates (II) de métaux monovalents ou d'ammonium : $M^ISn_2F_5$. Cette note rassemble les résultats concernant les trifluorostannates (II) des métaux alcalins ou d'ammonium $M^ISnF_3$.

Deux méthodes ont été utilisées pour préparer ces composés : par précipitation à partir d'une solution ou par fusion.

$I_1$. A PARTIR D'UNE SOLUTION AQUEUSE. — Le schéma réactionnel est le suivant :



$$MF+SnF_2 \rightarrow MSnF_3.$$

La réaction se passe dans des récipients en téflon à l'abri de l'air et avec une eau totalement dégazée sous courant d'azote. Un léger excès de fluorure alcalin MF est nécessaire par rapport à la stœchiométrie de la réaction. Par addition d'alcool éthylique à la solution, on obtient une poudre microcristalline qui est ensuite séchée par lavage à l'alcool. Dans tous les cas elle est de couleur blanche. A l'air les solutions ont tendance à s'oxyder. La vitesse d'oxydation est grande si M = Rb ou Cs, moindre pour M = K ou $NH_4$.

$I_2$. A PARTIR D'UNE SOLUTION DE GLYCÉROL. — Le fluorure alcalin MF est dissous dans un minimum de glycérol chaud et on ajoute du fluorure d'étain $SnF_2$. Un léger excès de MF est nécessaire par rapport à la stœchiométrie $MF+SnF_2 \rightarrow MSnF_3$. Par refroidissement lent du mélange jusqu'à la température ambiante, des aiguilles blanches transparentes apparaissent : il s'agit de monocristaux de $MSnF_3$.

II. PAR FUSION. — Sauf si $M = NH_4^+$, la fusion du mélange stœchiométrique $MF + SnF_2$ dans un creuset de platine, dans une atmosphère rigoureusement exempte d'oxygène à une température voisine de 310°C donne naissance aux phases $MSnF_3$. Ces composés sont de couleur grise mais leur diagramme de diffraction X est identique à celui des phases obtenues en solution (eau ou glycérol). Le dosage des éléments F, N et H éventuellement, confirme bien cette formulation.

*Les caractéristiques cristallographiques* de ces phases avaient été publiées mais sont contradictoires ou incomplètes (tableau I) sauf en ce qui concerne $NH_4SnF_3$ où les résultats de J. D. Donaldson et J. D. O'Donoghue (2) sont compatibles avec ceux de V. G. Bergerhoff et L. Goost (5). En effet, en partant de la maille monoclinique B 2 de ces derniers et en considérant l'axe de croissance (110), on retrouve la maille orthorhombique de J. D. Donaldson et J. D. O'Donoghue.

Les constantes de maille déterminées à partir d'une étude sur monocristal, ont été affinées à l'aide des données des diagrammes Debye-Scherrer enregistrées avec une précision meilleure que le 1/100 de degré θ de Bragg. Le tableau II rassemble ces résultats.

TABLEAU I

*Caractéristiques cristallographiques de* $MSnF_3$ (données bibliographiques)

| Formule | Système | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) | Z | V (Å³) | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $KSnF_3$ .............. | monoclinique | ? | 9,51 (2) | 8,12 (2) | 9,81 (2) | – | 96 | – | 8 | 754 | [2] |
| | triclinique | P $\bar{1}$ | 8,10 | 9,97 | 10,33 | 79,8 | 72,1 | 74,8 | 8 | – | [4] |
| $RbSnF_3$ .............. | orthorhombique | ? | 14,80 (3) | 13,29 (3) | 8,25 (2) | – | – | – | 16 | 1 623 | [3] |
| $CsSnF_3$ .............. | orthorhombique | ? | 14,41 (3) | 6,59 (2) | 4,82 (1) | – | – | – | 4 | 458 | [3] |
| $NH_4SnF_3$ ............. | orthorhombique | ? | 9,43 (2) | 6,80 (2) | 6,62 (2) | – | – | – | 4 | 422 | [2] |
| | monoclinique | B 2 | 11,66 (1) | 6,507 (2) | 6,859 (5) | – | – | 125,0 (5) | 4 | – | [5] |

TABLEAU II

*Caractéristiques cristallographiques de* $MSnF_3$ *déterminées dans ce travail*

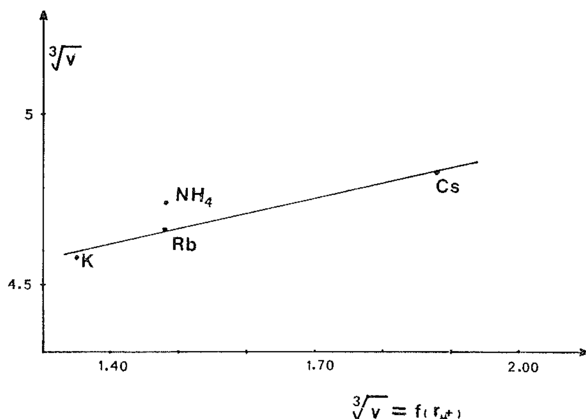
| Formule | Système | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | Z | V (Å³) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $KSnF_3$ ........................ | monoclinique | $P_2$-P *m* ou P 2/*m* | 9,580 (8) | 8,320 (7) (*) | 9,766 (8) | 95,74 (5) | 8 | 774 ± 3 |
| $RbSnF_3$ ........................ | monoclinique | $P_2$-P *m* ou P 2/*m* | 14,902 (9) | 13,562 (9) | 8,118 (8) (*) | 97,965 (5) | 16 | 1 625 ± 5 |
| $CsSnF_3$ ........................ | monoclinique | P $2_1$/*n* | 14,283 (9) | 6,530 (7) | 4,855 (4) (*) | 90,998 (4) | 4 | 452 ± 2 |
| $NH_4SnF_3$ ...................... | monoclinique | C 2 | 11,817 (8) | 6,833 (7) (*) | 6,592 (7) | 126,57 (4) | 4 | 427 ± 2 |

(*) Axe de croissance du monocristal.

Des mesures de densité par pycnométrie dans le benzène conduisent à admettre un nombre de motif par maille variable d'un composé à l'autre.

La figure donne la variation de la racine cubique du volume occupé pour un motif en fonction du rayon ionique de l'élément alcalin d'après Shannon et Prewitt ([6]) en considérant $K^+$ et $Rb^+$ en coordination 6 et $Cs^+$ en coordination 12.

$CsSnF_3$ est trouvé isostructural de $CsSnCl_3$ ([7]). La structure peut donc être décrite à partir de motifs $SnF_3^-$ pyramidaux et d'ions $Cs^+$; la plupart des atomes se situant dans les plans $z = \pm 1/4$. Tout comme $CsSnCl_3$, les monocristaux de $CsSnF_3$ sont souvent mâclés et introduisent des éléments qui augmentent la symétrie de la maille. L'indexation du diffractogramme X permet de lever l'ambiguité.




*L'étude par fusion*, à l'abri de l'air, *du binaire* $CsSnF_3$-$CsSnCl_3$ ne met pas en évidence de solution solide entre ces deux phases, mais l'existence de deux nouveaux composés $CsSnF_2Cl$ et $CsSnFCl_2$. Toutes les compositions comprises entre $CsSnF_3$, $CsSnF_2Cl$, $CsSnFCl_2$ et $CsSnCl_3$ sont constituées par des mélanges parfaitement identifiables par diffraction X. Il semble donc que d'autres ions mixtes du type $F_2Cl^-$ et $FCl_2^-$ puissent exister à l'état solide.

Les composés $MSnF_3$ ont un *domaine de stabilité thermique* décroissant quand la masse atomique de l'alcalin M augmente. Ils se décomposent à l'air vers 300, 190, 160 et 120°C, respectivement pour M = K, Rb, Cs et $NH_4$.

*En conclusion*, l'homogénéité structurale de la série $MSnF_3$ est moindre que celle de la famille $MSn_2F_5$ ([1]). Comme dans le cas de $NH_4Sn_2F_5$, le volume de $NH_4SnF_3$ est plus grand que celui de $RbSnF_3$ (106,89 contre 101,56 $Å^3$ pour $z = 1$) alors que les rayons ioniques de $Rb^+$ et $NH_4^+$ sont considérés comme voisins.

$CsSnF_3$ est isostructural de $CsSnCl_3$ : l'ion $SnF_3$ est donc une pyramide à base triangle; $Sn^{II}$ et son doublet 5 $s^2$ occupant un sommet de la pyramide. Il n'existe pas de solution solide continue entre $CsSnF_3$ et $CsSnCl_3$ mais deux nouveaux composés définis $CsSnF_2Cl$ et $CsSnFCl_2$.

(*) Séance du 24 mars 1975.


([1]) A. Lari Lavassani, G. Jourdan, C. Avinens et L. Cot, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 307.

([2]) J. D. Donaldson et J. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 271.

(3) J. D. DONALDSON, J. D. O'DONOGHUE et R. OTENG, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3876.
(4) L. GOOST et G. BERGERHOFF, *Naturwissenschaften*, 1967, p. 248.
(5) V. G. BERGERHOFF et L. GOOST, *Acta Cryst.*, 1973, B 29, p. 632.
(6) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, 1969, B 25, p. 925.
(7) F. R. POULSEN et S. E. RASMUSSEN, *Acta Chem. Scand.*, 1970, 24, p. 150.

*Laboratoire de Chimie minérale C,*
*E. R. A.* 314,
*Chimie des Matériaux,*
*Université des Sciences et Techniques*
*du Languedoc,*
*place Eugène-Bataillon,*
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de films de nitrure de germanium par réaction en phase gazeuse entre* $GeCl_4$ *et* $NH_3$. Note (*) de MM. **Yves Pauleau** et **Jean-Claude Remy**, présentée par M. Georges Champetier.

Des films de nitrure de germanium sont obtenus par réaction en phase gazeuse entre $GeCl_4$ et $NH_3$ dans le domaine de température 660-790°C. La composition et la structure du nitrure obtenu sont déterminées. La vitesse de la réaction est étudiée en fonction du pourcentage molaire en ammoniac et en fonction de la température. L'énergie d'activation obtenue est de 19,4 kcal/mole.

Dans la technologie de la microélectronique, les films de nitrure de silicium sont utilisés essentiellement comme diélectriques et comme agents de protection des semi-conducteurs à la diffusion des impuretés [(1)-(2)]. *A priori*, les films de nitrure de germanium peuvent présenter des propriétés analogues.

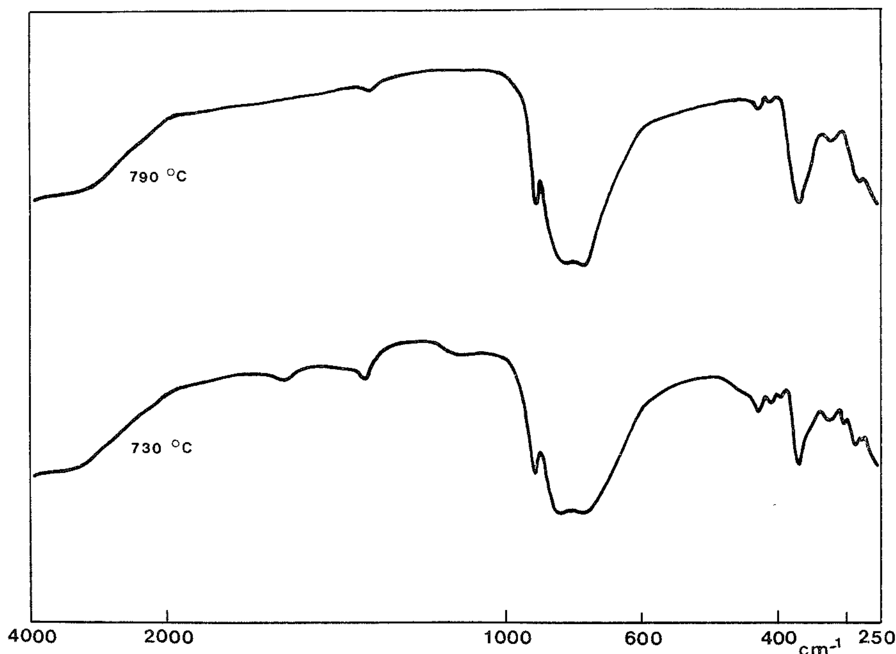



Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge du nitrure de germanium obtenu à 790 et 730°C.

Lorsque le substrat est constitué par du germanium monocristallin, le film de nitrure peut être obtenu par action directe de l'ammoniac sur le germanium [(3)-(4)]. Généralement, les dépôts de nitrure sont obtenus par réaction en phase gazeuse entre le chlorure de germanium et l'ammoniac [(5)-(6)] ou quelquefois entre l'iodure de germanium et l'ammoniac [(7) (8)]. Les travaux consacrés à la réaction en phase gazeuse entre $GeCl_4$ et $NH_3$ ne fournissent que des résultats limités concernant sa cinétique et la composition du nitrure obtenu.

C'est en vue de déterminer les conditions de croissance, la structure et la composition de ces films que cette étude a été entreprise.

La préparation a été réalisée dans un tube de quartz vertical dans lequel circule un courant d'ammoniac de débit variable. Un courant d'azote de débit fixe (400 $cm^3$/mn) passe dans un flacon laveur contenant du chlorure de germanium liquide maintenu à température constante et égale à 0°C, la tension de vapeur de $GeCl_4$ est alors de 24,3 Torr. A la sortie

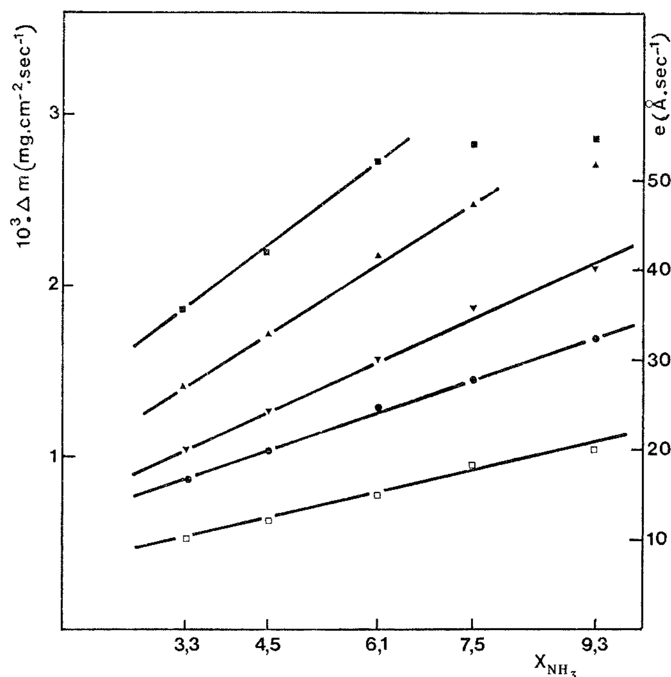



Fig. 2. — Vitesse de dépôt du nitrure de germanium en fonction du pourcentage molaire en ammoniac à différentes températures (■ 790°C; ▲ 760°C; ▼ 730°C; ● 704°C; □ 662°C)

du flacon laveur, l'azote est saturé en tétrachlorure. Ce mélange gazeux est amené, à 4 cm du substrat sur lequel se dépose le nitrure, par un tube de quartz situé à l'intérieur du tube laboratoire. Cette géométrie est nécessaire pour minimiser la réaction entre $GeCl_4$ et $NH_3$ à l'extérieur de la zone chaude du four. Le substrat est constitué par une plaquette de quartz poli. La réaction a été étudiée entre 660 et 800°C.

Le nitrure obtenu dans ce domaine de température est cristallisé et l'examen des diagrammes de diffraction X montre la présence des deux phases α et β de $Ge_3N_4$ avec une plus forte proportion de phase β pour les films préparés à plus haute température. Ce résultat est confirmé par les spectres d'absorption infrarouge (*fig.* 1) du nitrure obtenu à 730 et à 790°C. Le dépôt est homogène et adhère fortement au substrat.

L'analyse de l'azote a été réalisée au moyen d'un dispositif de microanalyse décrit précédemment ([9]) et elle a été effectuée sur des films préparés à 760°C. La teneur moyenne obtenue est de 20,2 % en masse alors que la teneur théorique de $Ge_3N_4$ est de 20,46 %.

La figure 2 représente la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage molaire en ammoniac dans le mélange ($GeCl_4$, $NH_3$, $N_2$), le pourcentage molaire en tétrachlorure étant constant et égal à 0,03. L'épaisseur (en $Å.s^{-1}$) est donnée à titre indicatif; elle a été calculée en prenant comme densité du film, celle du nitrure massif (5,25). La vitesse varie linéairement avec le pourcentage molaire en ammoniac. A 790°C, pour une teneur en $NH_3$ supérieure à 6,1 %, la vitesse reste constante. Le même phénomène est observé pour la réaction entre $SiCl_4$ et $NH_3$ [10].

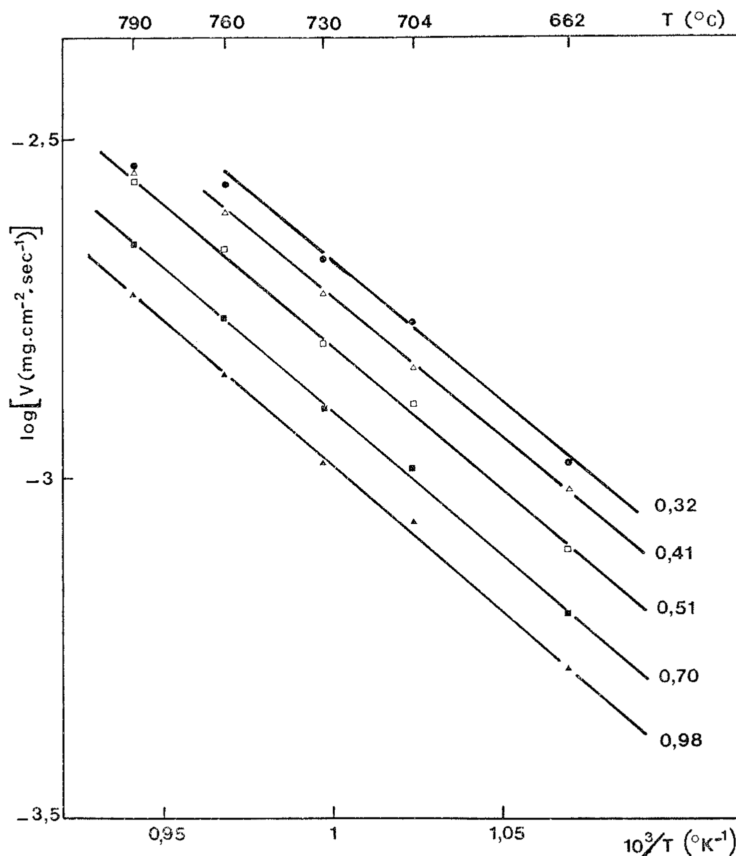



Fig. 3. — Influence de la température sur la vitesse de réaction pour différentes valeurs du rapport molaire $X_{GeCl_4}/X_{NH_3}$.

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de réaction montre que la loi d'Arrhénius est vérifiée (*fig.* 3) sauf à une température supérieure à 760°C pour un rapport molaire de 0,32. L'énergie d'activation de la réaction est de 19,4 kcal/mole. Ce résultat est voisin de celui de Nagai et Niimi [6] qui obtiennent 17 kcal/mole mais assez différent de celui de Zykov et coll. [5] qui ont trouvé 12,8 kcal/mole. Cette énergie d'activation est caractéristique d'un processus d'absorption [11] et elle est voisine de celle de la réaction entre l'ammoniac et $SiCl_4$ [10] qui est de 24 ± 2,5 kcal/mole. L'écart par rapport à la

loi d'Arrhénius constaté au-dessus de 760°C pour un rapport molaire de 0,32 est dû vraisemblablement à un changement de mécanisme au niveau du processus d'adsorption de l'ammoniac à la surface du nitrure.

Cette étude permet de préciser les domaines de température et de composition de la phase gazeuse dans lesquels il faut se placer pour avoir une vitesse de croissance suffisante et pour obtenir un dépôt ayant une bonne homogénéité et de bonnes propriétés mécaniques.

L'étude des propriétés électriques des films de nitrure obtenu en phase gazeuse est poursuivie parallèlement à celle des films obtenus par pulvérisation cathodique réactive.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) J. A. Amick et W. Kern, *Chemical Vapor Deposition* (*second Internat'l. Conf.*), T. M. Blocher et J. C. Withers, Eds, *The Electrochem. Soc. Inc.*, New York, 1970, p. 551-570.

(2) M. T. Duffy et W. Kern, *RCA Review*, 31, (4), 1970, p. 742-753.

(3) V. Synorov, E. Kuznetsova et N. Aleinikov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz.*, 10, (3), 1967, p. 7-11.

(4) Y. Igarashi, K. Kurumada et T. Niimi, *Japan J. Appl. Phys.*, 7, (3), 1968, p. 300-301.

(5) A. M. Zykov, O. P. Borisov, G. P. Dubrovskii et N. V. Ashkinadze, *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), 44, (12), 1971, p. 2553-2555.

(6) H. Nagai et T. Niimi, *J. Electrochem. Soc.*, 115, (6), 1968, p. 671-672.

(7) L. Vasil'eva, T. Kovalevskaya et S. Devyatova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 5, (9), 1969, p. 1537-1539.

(8) S. Pokrovskaya et V. Ovsyuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 6, (5), 1970, p. 978-979.

(9) J. C. Remy et Y. Pauleau, *Anal. Chem.*, 47, (3), 1975, p. 583-586.

(10) H. Fisher, *Z. Phys. Chemie, Leipzig*, 246, 5/6, 1971, p. 357-370.

(11) S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, New York, 1941.

*Laboratoire de Physicochimie minérale*
*et de Thermodynamique*,
*U. E. R. Sciences et Techniques*,
*Faculté des Sciences*,
*boulevard Lavoisier*,
49045 *Angers Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle de l'hydroxy-2 tétrahydropyranne.* Note (*) de MM. **Ahmed El-Kafrawy** et **Robert Perraud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'Analyse Conformationnelle de l'Hydroxy-2 Tétrahydropyranne a été effectuée en Résonance Magnétique Nucléaire, dans différents solvants ($CCl_4$, Pyridine, $D_2O$, DMSO, $CS_2$).

Nous en avons conclu que la géométrie préférentielle impliquait une liaison C—OH axiale et une conformation H—C—O—H de type gauche.

L'importance de l'analyse conformationnelle dans la chimie des sucres n'est plus à démontrer [(1), (2), (3)]. Le très grand nombre de substituants rend difficile toute interprétation générale et il est intéressant d'étudier des dérivés tétrahydropyranniques simples,

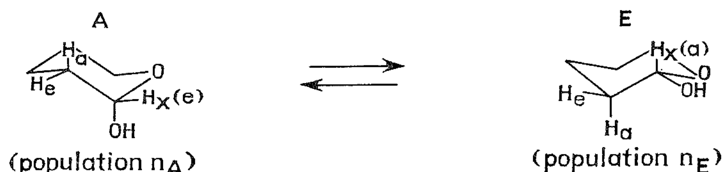



Fig. 1

$J_E = J_{aa} + J_{ae} \simeq 10,5$ Hz;
$J_A = J_{ea} + J_{ee} \simeq 4,5$ Hz;
$J_{obs} = n_E J_E + n_A J_A = \Sigma J_{H_x}$ ($H_x$ = partie X d'un spectre ABX);
$n_A + n_E = 1$.

considérés comme des désoxypyrannoses. Ainsi, de nombreux alcoxy-2 tétrahydropyrannes ont été étudiés. Cette Note rapporte nos résultats concernant l'hydroxy-2 tétrahydropyranne.

Le tétrahydropyranne adopte une conformation chaise dont la barrière d'inversion est comparable à celle du cyclohexane (4). Nos études ont été faites en résonance magnétique nucléaire. Les méthodes utilisées pour ce type de travail sont bien connues (5).

L'hydroxy-2 tétrahydropyranne avait déjà été examiné en RMN par Pierson (6) qui avait observé pour le liquide pur une population de 77 % pour le conformère axial (*cf. fig.* 1), à 38°C ($\Sigma J_{vic}^{H_x} = 6$ Hz). Martin (1) observe un $\Sigma J$ de 8 Hz dans $CCl_4$ et de 10,5 Hz dans $D_2O$. Compte tenu des valeurs des couplages observées pour des composés modèles de conformation bloquée (*cf. fig.* 1) il en conclut que le conformère équatorial est le plus peuplé, ce qui implique un effet anomère de l'hydroxyle plus faible que pour un alcoxy. Des résultats de dipolemétrie en milieu non polaire concluent à des populations égales des deux conformères (7). Il faut enfin signaler l'étude des hydroxy-2 méthyl 4 tétrahydropyrannes dans $CCl_4$ à 35°C, effectuée par Anderson (8) : le dérivé *cis* est exclusivement équatorial avec $\Sigma J_{vic}^{H_x} = 10,6$ Hz et $\delta H_x = 4,58.10^6$; le dérivé *trans* est à 98 % axial (OH) avec $\delta H_x = 5,17.10^6$. Il n'a pas été fait, à notre connaissance, d'étude à température variable ni d'étude de l'isomérie de rotation autour de la liaison C—O.

Nos mesures ont été effectuées à 35°C, sauf dans $CS_2$, pour des solutions à 5 % en volume. Nos résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

TABLEAU

| Solvant | $\Sigma J_{vic}^{H_x}$ (Hz) | $J_{HOCH}$ (Hz) | $\delta H_x$ | $n_A$ |
|---|---|---|---|---|
| $CCl_4$ | 7,7 | 4,2 | 4,86.$10^6$ | 0,47 |
| $D_2O$ | 9,5 | X | 5,30.$10^6$ | 0,17 |
| $C_5H_5N$ | 7,2 | X | 5,10.$10^6$ | 0,55 |
| DMSO | 8 ± 0,5 | 5,5 | 5,0 .$10^6$ | 0,45 |
| $CS_2$ 130°C | 9,0 | – | – | 0,25 |
| 90 » | 8,8 | – | – | 0,29 |
| 40 » | 8,6 | – | – | 0,32 |
| 0 » | 8,4 | – | – | 0,35 |
| —40 » | 8,2 | – | – | 0,39 |
| —80 » | illisible | – | – | X |

Nous avons d'autre part constaté par étude dans l'infrarouge en solution qu'il n'intervenait pas de liaison hydrogène intramoléculaire.

Discussion. — Le calcul empirique des énergies de A et E par la méthode d'Angyal ([3]) conduisant à 0,85 kcal/mole pour E et 0,95 kcal/mole pour A, on peut en conclure que *les deux conformères doivent avoir des populations voisines en milieu inerte.* Ce résultat

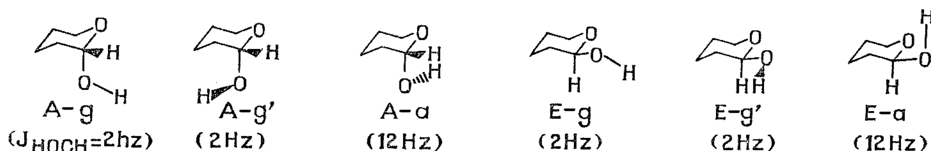
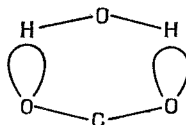



Fig. 2

est bien observé dans $CCl_4$ où l'utilisation de l'équation $\delta_{H_x} = n_A\delta_A + n_E\delta_E$ avec $\delta_A$ et $\delta_E$ selon ([8]) conduit exactement à $n_A = 0{,}47$, valeur obtenue en utilisant les constantes de couplage.

L'effet de solvant sur l'équilibre conformationnel peut être très important. La stabilisation de la forme équatoriale dans l'eau est justifiée par une association du type ([10]) :



L'effet de température observé indique que le conformère axial est thermodynamiquement favorisé.

L'isomérie de rotation de l'hydroxyle peut être abordée ([9]) à partir du couplage $J_{HOCH}$ (*fig.* 2).

A partir des paramètres usuels : $J_{anti} \simeq 12$ Hz, $J_{gauche} \simeq 2$ Hz, on obtient dans $CCl_4$ une population de 22 % pour une conformation de type gauche (32 % dans le DMSO).

Si l'on considère que pour l'isomère axial le conformère anti ($A-a$) est exclu, par l'effet stérique, il vient :

$$n_{E-a} \simeq 0{,}22; \qquad n_{E-g}+n_{E-g'} \simeq 0{,}31; \qquad n_{A-g}+n_{A-g'} = 0{,}47.$$

L'analyse faite par de Hoog et coll. ([11]) pour les alcoxy-2 tétrahydropyrannes avait conclu que les isomères $A-g$ d'une part, $E-g$ ou $E-a$ d'autre part, devaient être favorisés ($A-g'$ et $E-g'$ impliquent un maximum d'interactions dipolaires). Ces conclusions sont compatibles avec nos résultats expérimentaux.

Si on néglige $A-g'$, il vient : $n_{A-g} \simeq 0{,}47$. $A-g$ serait l'isomère thermodynamiquement favorisé.

(*) Séance du 17 mars 1975.

(1) J. C. Martin, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 205.
(2) G. Kotowycz R. U. Lemieux, *Chem. Rev.*, 73, 1973, p. 669.
(3) S. J. Angyal, *Angew. Chem. Int.*, 8, 1969, p. 157.
(4) V. M. Rao et R. Kewley, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 1289.
(5) C. Romers, C. Altona, H. R. Buys et E. Havinga, *Topics in Stereochemistry*, IV, 1969, p. 39, Wiley.
(6) G. O. Pierson et O. A. Runquist, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2572.
(7) V. Prey et J. Bartsch, *Annalen*, 712, 1968, p. 201.
(8) C. B. Anderson et D. T. Sepp, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 1707.
(9) J. L. Pierre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3116.
(10) R. U. Lemieux et A. A. Pavia, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 4441.
(11) A. J. de Hoog, H. R. Buys, C. Altona et E. Havinga, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 3565.

*Laboratoire*
*de Chimie organique,*
*Université scientifique et médicale*
*de Grenoble,*
B. P. n° 53,
38041 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions radicalaires d'hétérocycles oxygénés à l'hexa-diène*-1.2. Note (*) de M[me] **Évelyne Montaudon**, MM. **Jean Thépénier** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition radicalaire d'hétérocycles oxygénés (tétrahydrofuranne, tétrahydropyranne) à l'hexa-diène-1.2 conduit à un produit d'addition 1/1 constitué de différents produits isomères. Le radical initialement formé par attaque de l'hétérocycle au niveau d'un carbone en α (THF, THP) ou en β (THP) de l'hétéroatome peut se fixer sur l'un des trois sites possibles de l'hexadiène-1.2, avec une préférence très nette pour le carbone 1.

Les additions radicalaires sur les dérivés alléniques n'ont éveillé l'intérêt des chercheurs que très récemment, la majorité des travaux concernant le propadiène. Une mise au point de Taylor ([1]) parue en 1967, mise à jour par Caserio ([2]) en 1970, indique que les substrats les plus étudiés sont le bromure d'hydrogène et les thiodérivés (RSH, PhSH, RCOSH, $H_2S$); moins nombreuses sont les publications relatives à l'addition de $Me_3SnH$, $CF_3I$, $CCl_3Br$, $N_2F_4$, $S_2F_{10}$, $PH_3$ ou $Et_2NCl$. En ce qui concerne les allènes substitués, les travaux sont en nombre moins important et portent essentiellement sur RSH, $Me_3SnH$, *t*-BuOCl, $ArSO_2I$ et le N-bromosuccinimide.

Plus récemment, certaines études ont été effectuées et d'autres complétées, relatives à *t* BuOCl [([3]) et ([4])], HBr ([5]), $\Sigma_3$ GeH ([6]), $ArSO_2I$ ([7]), $RSO_2I$ ([8]), $CH_3I$ et $CX_3X'$ ([7]), $(CF_3)_2NBr$ ([9]), le dichlorure d'iodobenzène ([10]). Notons que parmi tous les substrats mis en jeu, seuls $CH_3I$, $CF_3I$ et $CCl_3Br$ conduisent à la formation de la liaison C—C.

Il se dégage de tous ces travaux que le problème important est celui de l'orientation des additions, l'attaque pouvant se faire sur l'un des carbones terminaux ou sur le carbone central. La variété des résultats obtenus par addition sur le propadiène, même sous contrôle cinétique, montre qu'il n'y a pas de corrélation nette entre la nature polaire du radical initial et le site de l'attaque.

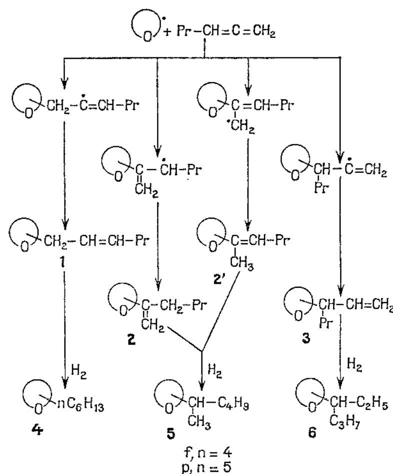
TABLEAU I

| | Produit d'addition (pourcentage d'attaque sur C central) | |
|---|---|---|
| Allène | EtS. | $Me_3$ Sn. |
| $CH_2=C=CH_2$ .............. | 12,8 | 45 |
| $CH_2=C=CHMe$ ............ | 48,2 | 86,5 |
| $CH_2=C=CMe_2$ ............ | 100 | 100 |

Par contre, avec les allènes substitués, on a pu remarquer que la sélectivité de l'attaque dépend essentiellement des effets polaires et stériques des substituants de l'allène, ces deux effets favorisant la fixation du radical attaquant sur le carbone central. Les valeurs indiquées par Jacobs et Illingworth d'une part pour l'addition de EtSH ([11]) et par Kuivila d'autre part pour celle de $Me_3SnH$ ([12]) sont révélatrices à ce sujet (tableau I).

Ces valeurs montrent que la nature du radical attaquant influe également sur la régiosélectivité. Ce facteur peut même, dans certains cas, devenir l'élément prédominant puisque Caserio (7) a montré qu'avec les radicaux tels que $CH_3^{\cdot}$ et $CF_3^{\cdot}$ l'attaque centrale est nulle sur le pentadiène-2.3 par exemple.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'addition, sur des hydrocarbures alléniques, d'hétérocycles oxygénés $O(CH_2)_n$ ($n = 4$ : THF et $n = 5$ : THP). Notre choix s'est porté sur ces substrats car ils sont connus pour donner des bons rendements avec les alcènes (13) et les alcynes (14). Dans cette Note, nous ne rapportons que les résultats




obtenus avec l'hexadiène-1.2. Les travaux relatifs à l'addition à d'autres allènes diversement substitués feront l'objet d'une publication ultérieure.

Les additions radicalaires d'hétérocycles oxygénés à l'hexadiène-1.2 sont effectuées en présence de peroxyde de ditertiobutyle (rapport molaire hétérocycle/hexadiène-1.2/PDTB = 20/1/0,4) dans un autoclave porté à 160°C pendant 4 h.

On isole par distillation une fraction de monoaddition constituée par plusieurs produits de même masse (CPV sur colonne 5 % CBWX 20 M et SM). En queue de distillation, un résidu indistillable peu abondant pourrait correspondre à une fraction de diaddition.

Les produits susceptibles de constituer la fraction de monoaddition sont indiqués dans la figure 1.

La formation de ces divers composés peut s'expliquer par :

– l'attaque initiale sur l'hétérocycle en α ou β de l'atome d'oxygène; les produits issus des différents radicaux ainsi formés seront désignés par le symbole α ou β suivant le cas;

– le site de fixation du radical précédent sur l'hexadiène-1.2, qui peut être l'un des deux atomes de carbone $sp^2$ ou l'atome de carbone $sp$;

– la nature Z ou E de la double liaison du produit d'addition.

L'analyse de la fraction de monoaddition n'a pu être faite directement : nous n'avons pu isoler les différents constituants ni par distillation ni par chromatographie préparative. Cependant nous avons pu constater que les chromatogrammes présentent une particularité : certains pics, essentiellement les plus importants, sont dédoublés chacun en deux pics d'intensité sensiblement égale. Un renseignement intéressant est donné par l'étude RMN du mélange qui indique que le dérivé **1** α est nettement majoritaire; cependant des signaux de faible intensité correspondant aux protons $=CH_2$ révèlent la présence de petites quantités de dérivés **2** α et/ou **3** α.

Par ailleurs, la synthèse des produits susceptibles de se former est malaisée. Aussi, avons-nous hydrogéné la fraction de monoaddition : le mélange ainsi obtenu peut donc contenir les dérivés **4**, **5** et **6**.

L'identification de ces dérivés a été faite par comparaison avec les échantillons de référence d'accès plus facile que les alcènes précédents (critères de comparaison : temps de rétention en CPV et SM obtenus par couplage CPV-SM pour le mélange).

Notons que les chromatogrammes du mélange saturé ne présentent plus le même aspect que ceux du mélange insaturé : les pics importants ne sont plus dédoublés.

Addition du THF. — On isole une fraction $É_{25}$ 90°C avec un rendement de 25 à 30 %. L'attaque initiale du THF porte sur l'atome de carbone en α de l'hétéro-atome (les produits de référence correspondant à une attaque sur l'atome de carbone en β ont été préparés). On met en évidence la présence de trois produits correspondants aux trois sites d'attaque de l'hydrocarbure, dans les proportions indiquées dans le tableau II.

Tableau II

| **4** α *f* | **5** α *f* | **6** α *f* |
|---|---|---|
| 90 % | 4 % | 6 % |

En ce qui concerne le dérivé **5** α *f*, une ambiguité subsiste car il peut provenir des deux alcènes différents **2** α *f* et **2'** α *f*. Un essai d'ozonolyse sur le mélange non hydrogéné au cours duquel nous avons particulièrement recherché la méthyltétrahydrofurylcétone et la butyltétrahydrofurylcétone n'a pas abouti, en raison sans doute des faibles proportions d'alcènes précurseurs.

Il ne nous a pas été possible de connaître la nature Z ou E des produits de monoaddition. Toutefois, la remarque concernant l'aspect des chromatogrammes des mélanges insaturé et saturé semble indiquer que le dérivé **4** α *f* est issu des deux isomères Z et E de **1** α *f* présents en quantités voisines.

Addition du THP. — On isole une fraction de monoaddition $É_{25}$ 105°C, avec un rendement de 15 %. L'attaque initiale de l'hétérocycle porte sur les deux atomes de carbone en α et en β de l'hétéro-atome dans les proportions relatives 82-18 (CPV). Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu lors de l'addition radicalaire du THP à divers hydrocarbures acétyléniques et éthyléniques ([14]).

Le radical α se fixe sur les trois sites de l'hexadiène-1.2 pour conduire aux trois produits correspondants dans des proportions voisines de celles indiquées précédemment (tableau III).

La même ambiguïté que précédemment subsiste quant à la nature du ou des alcènes précurseurs de **5** α *p*.

Par contre, à partir du radical β, nous n'avons mis en évidence qu'une attaque sur le carbone 1 de l'hexadiène (dérivé **4** β *p*). Il est vraisemblable que les pourcentages d'attaque du radical β sur les carbones 2 et 3 (dérivés **5** β *p* et **6** β *p*) sont négligeables ou nuls.

TABLEAU III

| **4** α *p* | **5** α *p* | **6** α *p* |
|---|---|---|
| 91 % | 3 % | 6 % |

Nous pouvons faire la même remarque que précédemment quant à la nature Z ou E des produits d'addition : la CPV semble indiquer que le dérivé insaturé **1** α *p* précurseur de **5** α *p* est présent sous les deux formes Z et E dans des proportions sensiblement égales; il en est de même en ce qui concerne le dérivé insaturé **1** β *p* précurseur de **5** β *p*.

PRODUITS DE RÉFÉRENCE. — Tous les hétérocycles substitués en α par un groupe R linéaire ou ramifié sont formés par cyclisation des diols-1.4 ou -1.5 correspondants. Les diols-1.4 sont obtenus par l'action du magnésien du bromure d'allyle sur l'aldéhyde R–CHO, suivie de l'hydroboration de l'alcool allylique intermédiaire. Les diols-1.5 proviennent de la réaction du magnésien du chloro-1 butanol-4 (la fonction alcool est protégée par pyrannylation) sur l'aldéhyde RCHO.

La préparation des hétérocycles substitués en β par une chaîne linéaire est déjà décrite ([14]).

(*) Séance du 16 décembre 1974.

(1) D. R. TAYLOR, *Chem. Rev.*, 67, 1967, p. 317.
(2) M. C. CASERIO, *Selective Organic Transformations*, I, Wiley Interscience, New York, 1970, p. 239.
(3) M. L. POUTSMA, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2925.
(4) L. R. BYRD et M. C. CASERIO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5422.
(5) R. Y. TIEN et P. I. ABELL, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 956.
(6) M. MASSOL, Y. CABADI et J. SATGE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3235.
(7) L. R. BYRD et M. C. CASERIO, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3881.
(8) W. E. TRUCE, D. L. HEURING et G. C. WOLF, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 238.
(9) D. H. COY, R. N. HASZELDINE, M. J. NEWLANDS et A. E. TIPPING, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.*, 1, 1973, p. 1066.
(10) M. C. LASNE et A. THUILLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 249.
(11) T. L. JACOBS et G. E. ILLINGWORTH, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2692.
(12) H. G. KUIVILA, W. RAHMAN et R. H. FISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2835.
(13) M. I. SHUIKIN, B. L. LEBEDEV et I. P. YAKOLEV, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., (3), 1967, p. 644; M. I. SHUIKIN et B. L. LEBEDEV, *Z. Chem.*, 6, 1966, p. 459; M. I. SHUIKIN et B. L. LEBEDEV, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., (3), 1967, p. 639.
(14) E. MONTAUDON et R. LALANDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2635.

*École Nationale Supérieure de Chimie,*
*Chimie appliquée,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'addition-élimination de dérivés carbonylés et d'hétérocumulènes sur les dioxolannes, oxazolidines et imidazolidines germaniés.* Note (*)

de M. **Gabriel Dousse**, M^me^ **Hélène Lavayssière** et M. **Jacques Satgé**, présentée par M. Henri Normant.

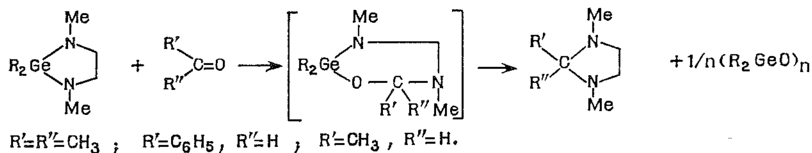
L'action des aldéhydes, des cétones et d'hétérocumulènes (PhNCO, PhNCS, $CS_2$, cétène) sur les dioxolannes, oxazolidines et imidazolidines germaniés conduit à des dérivés de mono- ou diaddition dans les liaisons Ge—N ou Ge—O.

Les réactions d'élimination d'oxyde ou de sulfure de dialcoylgermanium à partir de ces dérivés d'addition, conduisent à divers hétérocycles carbonés isologues des hétérocycles germaniés de départ.

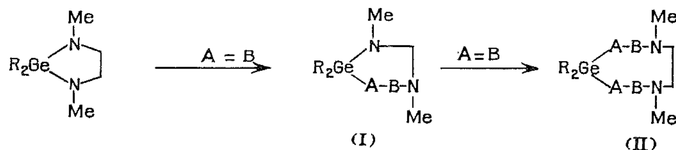
Si l'action d'hétérocumulènes sur les imidazolidines siliciées [(1), (2)] ou sur les dioxa-, diaza- et oxazacycloalcanes stanniques [(3), (5)] a été étudiée, la réactivité de leurs isologues germaniés vis-à-vis de systèmes insaturés n'a fait l'objet jusqu'ici d'aucun travail publié.

Nous donnons ici les premiers résultats concernant la réactivité de dioxolannes, oxazolidines et imidazolidines germaniés [(6), (7)] vis-à-vis de dérivés carbonylés (aldéhydes et cétones) ou de cumulènes (PhNCO, PhNCS, $CS_2$ et le cétène). L'orientation de l'addition de ces dérivés insaturés sur les liaisons Ge—N ou Ge—O est très souvent identique à celle observée pour ces mêmes liaisons dans des motifs acycliques [(5), (9)].

Les imidazolidines germaniées réagissent facilement sur divers composés insaturés A = B pour conduire à la formation de dérivés de mono-(I) ou de diaddition (II).

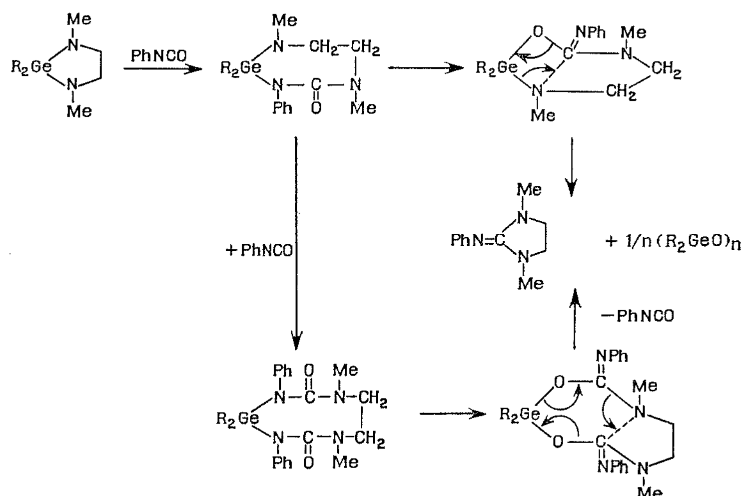



Avec les aldéhydes et les cétones, le dérivé de type (I) formé seul transitoirement conduit après élimination d'oxyde de dialcoylgermanium à l'imidazolidine carbonée correspondante.

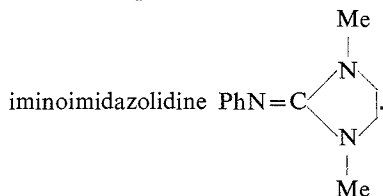



Avec les hétérocumulènes tels que PhNCO, PhNCS, $CS_2$, les produits du type (I) et (II) se forment successivement ou simultanément; ils se décomposent par chauffage modéré après transposition de la forme N en forme O-germaniée.

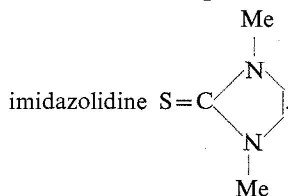
comme par exemple avec le phenylisocyanate




Dans le cas de PhNCS, la mono- et diaddition se fait directement sur la double liaison C = S avec formation de dérivés S-germaniés; vers 100°C, ces dérivés donnent comme précédemment, après élimination de sulfure de dialcoylgermanium la diméthyl-1.3 phényl-




L'action de $CS_2$ donne suivant le même schéma réactionnel, la diméthyl-1.3-thio-

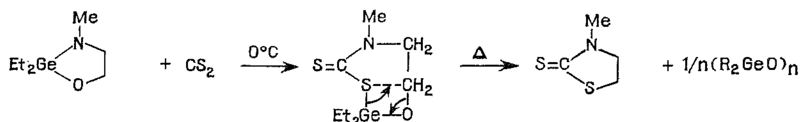



Les oxazolidines germaniées réagissent avec ces mêmes dérivés insaturés par leur seule liaison germanium-azote.

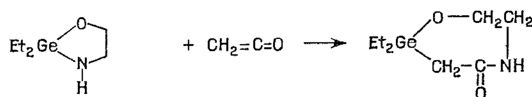
Les dérivés d'addition obtenus à partir des aldéhydes et des cétones, instables à température ambiante, conduisent après élimination de l'oxyde de dialcoyl-germanium aux oxazolidines carbonées correspondantes.

Les produits d'addition obtenus à partir du phénylisocyanate, du phénylisothiocyanate et du sulfure de carbone sont relativement stables et peuvent être purifiés par distillation.

Cependant, le dérivé de monoaddition de $CS_2$ se décompose de façon univoque vers 110°C avec formation de thiazolidine thione-2.

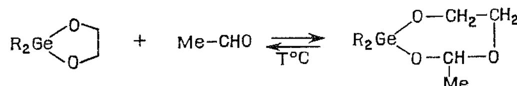



Nous avons d'autre part constaté que les oxazolidines germaniées non substituées sur l'atome d'azote conduisent à des dérivés d'addition instables qui se décomposent dès leur formation. Seul le produit d'insertion du cétène sur la diéthyl-2.2 germa-2 oxazolidine-1.3 est stable jusqu'à 250°C. Le sens de l'addition est le même que dans les germylamines acycliques [(9), (11)].

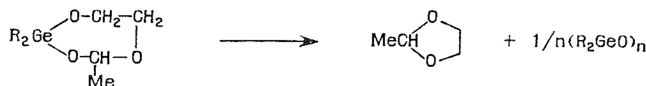



Les dioxolannes germaniés réagissent également avec les aldéhydes, les cétones, le phénylisocyanate et le phénylisothiocyanate.

A la pression atmosphérique, les réactions sont réversibles.




En tube scellé (150°), les produits d'addition dérivés des aldéhydes et des cétones conduisent suivant un processus analogue à celui observé dans le cas des oxazolidines et imidazolidines germaniées, aux dioxolannes carbonés après élimination d'oxyde de dialcoylgermanium.




La décomposition thermique au voisinage de 100°C des produits d'addition de PhNCO et PhNCS a conduit au polymère $-(-PhN-COO-CH_2CH_{2n}-)-$ avec formation simultanée de $(R_2GeO)_n$ ou de $(R_2GeS)_n$.

Une étude de la stéréochimie de ces réactions d'addition-élimination sera développée dans un prochain mémoire. Les résultats obtenus lors de l'action du benzaldéhyde sur le mélange d'isomères *cis-trans* du diméthyl-4,5 dibutyl-2.2 germa-2 dioxolanne-1.3 semblent montrer que l'addition a lieu sous contrôle stérique.

L'élimination procède par passage par un état de transition à quatre ou six centres avec attaque nucléophile initiale d'un hétéroélément (O, S, N) lié au germanium sur le carbone électrophile du cycle lié à l'oxygène ou doublement lié à l'azote.

Ces réactions d'addition-élimination qui conduisent avec d'excellents rendements à divers hétérocycles carbonés isologues des hétérocycles germaniés de départ, peuvent avoir dans certains cas des applications intéressantes en synthèse organique.

(*) Séance du 10 mars 1975.

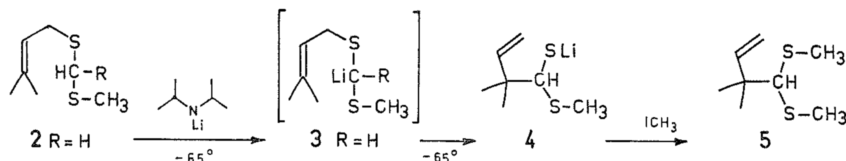
(1) C. H. YODER et J. J. ZUCKERMAN, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1966, p. 694.
(2) R. H. CRAGG et M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 82.
(3) S. SAKAI, Y. KOBAYASHI et Y. ISHII, *J. Chem. Soc. Chem. commun.*, 1970, p. 235.
(4) S. SAKAI, Y. KOBAYASHI et Y. ISHII, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 1176.
(5) S. SAKAI, Y. FUJIMURA et Y. ISHII, *J. Organometal. Chem.*, 50, 1973, p. 113.
(6) J. SATGE et G. DOUSSE, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1972, p. 2406.
(7) G. DOUSSE, J. SATGE et M. RIVIÈRE-BAUDET, *Synth. Inorg. and Metal. Org. Chem.*, 3, 1973, p. 11.
(8) M. LESBRE, P. MAZEROLLES et J. SATGE, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley Interscience, New York, N. Y., 1971.
(9) M. RIVIÈRE-BAUDET, *Thèse*, Toulouse, 1972.
(10) G. DOUSSE et J. SATGE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 90, 1971, p. 221.
(11) J. SATGE et M. RIVIÈRE-BAUDET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, p. 4093.

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux,*
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des carbanions de sulfure β, γ-éthyléniques portant en α' un groupe méthylsufinyle. Effets de la température sur leur stabilité et leur réarrangement sigmatropique [2.3]. Nouvelles synthèses d'un sulfure allyl vinylique, d'un thioéther et d'un dithioéther vinyliques.* Note (*) de MM. **Chanh Huynh, Victorin Ratovelomanana** et **Sylvestre Julia**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du sel de sodium du méthyl-3 butène-2 thiol avec le méthyl chlorométhyl sulfoxyde a donné le méthyl-5 méthylsulfinyl-1 thia-2 hexène-4 **6**. Le carbanion lithié correspondant **7** a été trouvé stable à — 65°C et peut à cette température être transformé en composés deutérié **9** ou méthylé **10**. Le carbanion lithié **11** de ce dernier peut encore à — 65°C conduire au dérivé diméthylé **12**; mais vers 0°C il subit une transposition sigmatropique [2.3] pour conduire soit au méthylthio-2 diméthyl-3.3 pentadiène-1.4 **17** après méthylation, soit au méthyldithio-2 diméthyl-3.3 pentadiène-1.4 **15** après hydrolyse. Le composé méthylé **10**, par élimination thermique d'acide méthanesulfénique, donne le sulfure allylvinylique **13**.

Dans le cadre d'un programme ([1]) sur de nouvelles synthèses de groupes carbonylés masqués par sigmatropie [2.3], il fallait étudier la préparation et les propriétés de carbanions en α' de sulfures β, γ-éthyléniques portant en α' divers groupes auxiliaires appropriés. Parmi ceux-ci, les fonctions $CH_3-S-$ et $C_6H_5-S-$ ont déjà fait l'objet d'une Note ([2]). Par exemple, le carbanion lithié secondaire (**3**, R = H) s'est transposé rapidement dès −65°C pour donner le thiolate **4** puis après méthylation le dithioacétal **5**. Le bilan de cette opération a été la migration d'un groupe formyle masqué sous forme de dithioacétal.




Pour réussir la migration d'autres fonctions plus générales, il faudrait partir d'un carbanion tertiaire tel que **3** avec un substituant R. Mais, si l'anionisation et l'akylation des dialkylthio acétals d'aldéhydes aliphatiques est possible ([3]), on pouvait prévoir que l'action d'une base sur un disulfure tel que **2** avec un substituant R donne un mélange de carbanions à cause de l'acidité relative des hydrogènes allyliques voisins du soufre ([4]). Comme des publications récentes ([5]) ont montré que les carbanions de monooxydes de dialkylthio acétals d'aldéhydes pouvaient être régulièrement préparés puis alkylés, nous avons été amenés à étudier les sulfure-sulfoxydes **6** et **10** à cause de l'acidité plus grande de l'hydrogène relié au carbone compris entre les deux soufres.

Le produit de départ **6** ([6]) a été facilement préparé (75 %) par action du chlorométhyl méthyl sulfoxyde ([7]) sur le sel d'isothiouronium **1** en présence de soude ([8]).

Parmi les bases essayées à −65°C dans le tétrahydrofuranne pour faire le carbanion lithié **7** : *n*-butyllithium, méthyllithium et diisopropylamidure de lithium (DIAL), la dernière a donné les meilleurs résultats. En utilisant le butyllithium à des températures un peu plus élevées (−35°C), on obtient des rendements plus faibles en carbanion lithié et

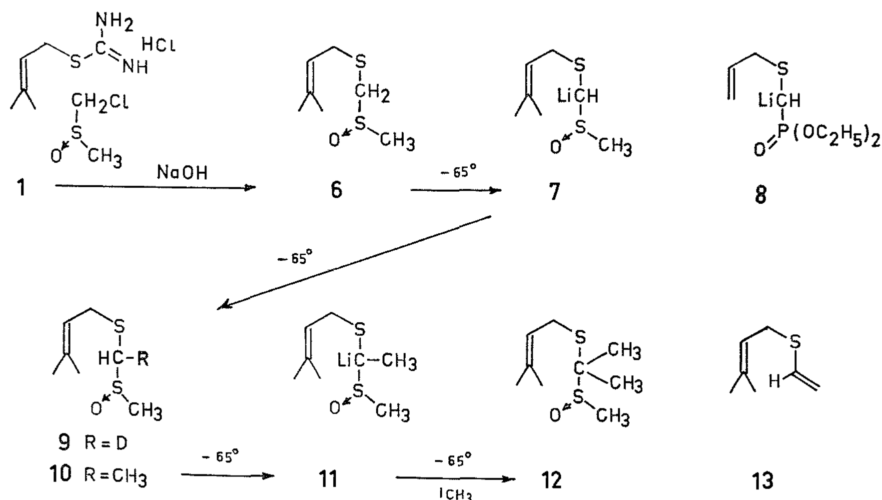
ce dernier est accompagné de produits secondaires résultant probablement d'une action du lithien sur le groupe sulfoxyde ([9]).

Par action de 1,1 équivalent de DIAL dans le THF à −65°C, le monosulfoxyde **6** donne un carbanion lithié **7** qui s'est révélé être stable à cette température. En effet le carbanion **7** donne après traitement :

– Par de l'eau lourde, le composé deutérié correspondant **9** ([6]);

– Par de l'iodure de méthyle à −65°C, 74 % du composé monométhylé **10** ([6]); le spectre de RMN de ce dernier montre la présence de deux isomères dans les proportions 65 : 35.

Le composé **10** traité à nouveau par 1,1 équivalent de DIAL dans le THF à −65°C, donne le carbanion lithié tertiaire **11** qui peut encore être piégé à cette température. En effet, après traitement par de l'iodure de méthyle, il a donné 70 % de composé diméthylé **12** ([6]).



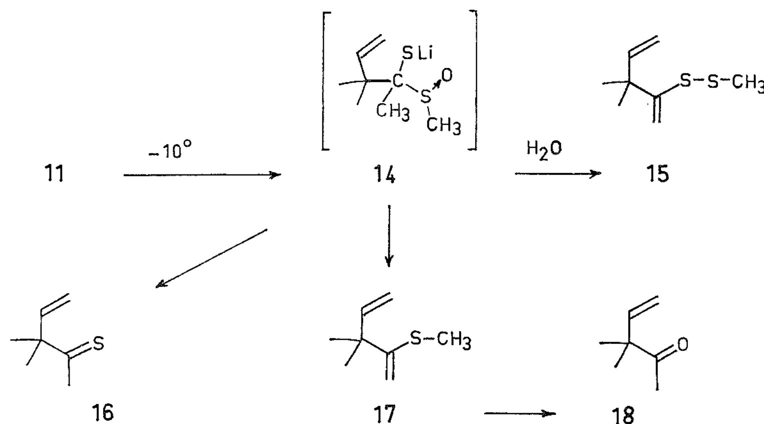

On remarque ainsi que les carbanions **7** et **11** de sulfure-sulfoxydes sont stables à −65°C, alors que le carbanion (**3**, R = H) de disulfure se transpose rapidement à cette température. Comme il sera indiqué plus loin et dans une prochaine publication, les carbanions **7** et **11** sont transposés entre −10 et +10°C. En comparant les structures analogues des carbanions (**3**, R = H) et **7**, on peut penser que la stabilité de ce dernier à basse température est due au groupe sulfoxyde. On sait déjà que des carbanions de sulfoxydes simples tels que $CH_3-SO-CH_2^-$ ont une stabilisation considérablement plus grande que $CH_3-S-CH_2^-$ ([10]). En outre, il est intéressant de comparer la stabilité à basse température du carbanion **7** avec celle déjà signalée pour le carbanion **8** de l'allylthiométhyl phosphonate d'éthyle ([11]).

Si la solution de carbanion **11** préparée à l'aide de DIAL est réchauffée vers −10-0°C, on observe une transposition sigmatropique [2.3] pour donner le thiolate de lithium **14**. L'évolution de ce dernier dépend du traitement final de la solution d'organométallique :

– **14** donne après hydrolyse 42 % de méthyldithioether d'énol **15** ([6]). En effet, **14** se fragmente en thiocétone **16** ou en sa forme énolique et en méthylsulfénate de lithium

$CH_3-SO-Li$. Par hydrolyse, ce dernier donne de la lithine et du thiolsulfénate $CH_3-S-SO-CH_3$ qui sont responsables de la transformation de la thiocétone **16** ou de sa forme énolique en dithioéther d'énol **15** ([12]);

— Par contre, si on traite la solution de thiolate **14** par de l'iodure de méthyle, on obtient 54 % de thioéther d'énol **17** ([6]). Dans l'état actuel de notre travail, il n'est pas encore possible de préciser si la méthylation se produit sur le thiolate **14** ou sur la forme ènethiol de la thiocétone **16**. Conformément à sa structure, le thioéther d'énol peut donner directement la dinitro-2.4 phénylhydrazone F = 110° de la cétone **18** [([6]), ([13])].




La thiocétone **16** ([6]) a été obtenue en très faible quantité par chromatographie en phase gazeuse préparative du mélange issu de la réaction du *n*-butyllithium sur le sulfoxyde d'abord à −65°C puis entre −30 et −10°C, suivie d'hydrolyse. Cette thiocétone donne aussi directement la dinitro-2.4 phénylhydrazone F = 110° de la cétone **18**.

Tous les composés décrits dans ce travail ont été isolés par chromatographie préparative sur plaque de gel de silice. Un essai de distillation du sulfoxyde **10** sous 18 mm a donné le sulfure allyl vinylique **13** ([6]) accompagné de thiolsulfénate $CH_3-SO-S-CH_3$. Ce dernier s'est formé à partir de l'acide méthanesulfénique issu de l'élimination thermique ([14]). Cela représente une nouvelle préparation de sulfure de type allyl vinylique, dont l'intérêt en synthèse a déjà été montré [([11]), ([15])].

(*) Séance du 14 avril 1975.

([1]) Contrat D. G. R. S. T. n° 7 173 151 du 23 juin 1973.

([2]) S. Julia, V. Ratovelomanana et C. Huynh, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 371.

([3]) A. Fröling et J.-F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 1962, p. 1009; E. J. Corey et D. Seebach, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4097.

([4]) J.-F. Biellmann et J. B. Ducep, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5629.

([5]) K. Ogura et G. Tsuchihashi, *ibid.*, 1971, p. 3151; 1972, p. 2681; J. E. Richman, J. L. Herrmann et R. H. Schlessinger, *ibid.*, 1973, p. 3627 et publications ultérieures.

([6]) Tous les composés mentionnés dans ce travail ont donné des spectres infrarouges, de RMN et de Masse conformes à leurs structures. Les rendements indiqués ne sont pas encore optimisés.

([7]) G. Tsuchihashi et K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 1726.

([8]) *Voir* quelques substitutions d'α-halosulfoxydes par des thiolates de sodium : K. Ogura et G. Tsuchihashi, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1689; T. Numata et S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1972, p. 2794; M. Cinquini, S. Colonna, R. Fornasier et F. Montanari, *J. C. S. Perkin I*, 1972, p. 1886.

(9) Des coupures de la liaison carbone-soufre ont d'ailleurs été signalées pour la réaction du *n*-butyllithium avec les sulfoxydes : J.-P. LOCKARD, C. W. SCHROECK et C. R. JOHNSON, *Synthesis*, 1973, p. 485; T. DURST, M. J. LEBELLE, R. VAN DEN ELZEN et K. C. TIN, *Canad. J. Chem.*, 52, 1974, p. 761.

(10) D. J. PETERSON, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1717.

(11) E. J. COREY et J. I. SHULMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5522.

(12) Cette interprétation est basée sur les propriétés connues des arylsulfénates de lithium : E. VINKLER et F. KLIVENYI, *Internat. J. Sulfur. Chem.*, 8, 1973, p. 111 et sur le fait que $CH_3-S-SO-CH_3$ est un bon agent de méthanethiolation : V. RATOVELOMANANA, C. HUYNH et S. JULIA (à paraître) et résultats non publiés.

(13) L. F. CHELPANOVA, V. A. KORMER et V. D. NEMIROVSKII, *Chem. Abstr.*, 55, 1961, 1418; indiquent F = 85-7°C pour la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la diméthyl-3.3 pentène-4 one-2 obtenue par une autre voie.

(14) E. BLOCK et J. O'CONNOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 3929.

(15) K. OSHIMA, H. TAKAHASHI, H. YAMAMOTO et H. NOZAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2693.

*Équipe de Recherche du C. N. R. S.,*
*Laboratoire de Chimie,*
*École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris Cedex* 05.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Vitesse du son dans les solutions d'électrolytes.* Note (*) de

MM. **Gbénou Chede**, **Christian Brochet**, Mme **Irène Guillaume** et M. **Gabriel Valensi**, présentée par M. Paul Laffitte.

Par transformation d'impulsions électriques en impulsions ultra-sonores au moyen d'une céramique piezo-électrique, l'on mesure comparativement entre −20 et +60°C sous 1 atm et des molarités variées, la vitesse du son dans les solutions aqueuses et méthanoliques de divers électrolytes 1-1. L'on en déduit les volumes libres correspondants et discute les influences du solvant, de la température et de la concentration.

Ainsi que nous l'avons montré dans un travail précédent [1] la mesure de la célérité sonore dans un liquide constitue une voie d'accès à la détermination de la compressibilité, du volume libre molaire et, par conséquent, contribue à la connaissance de la struc-

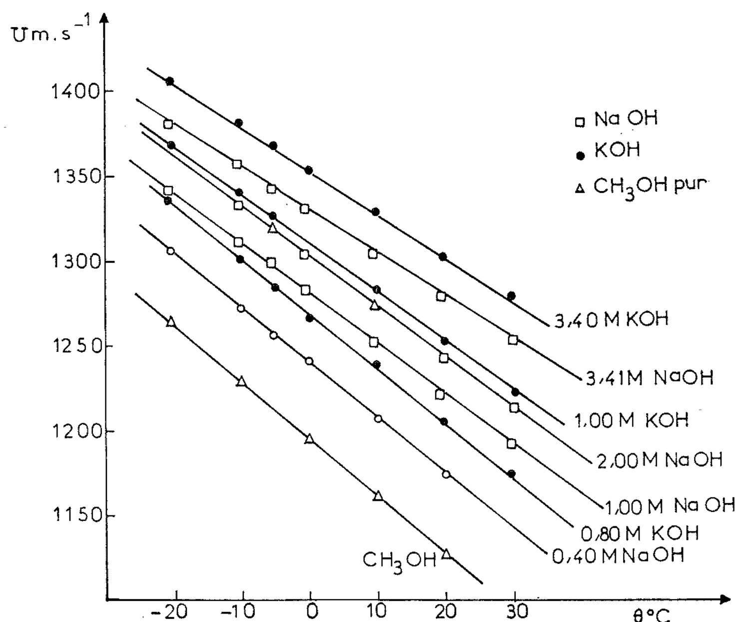



Fig. 1. — Célérité du son dans les solutions méthanoliques de soude et de potasse.

ture de l'état liquide. Les solutions électrolytiques constituent un milieu particulièrement intéressant en raison des relations possibles avec leurs propriétés électrochimiques propres.

Au moyen d'une technique basée sur la transformation d'impulsions électriques en impulsions ultra-sonores de fréquence fondamentale 5 MHz [2], nous avons mesuré comparativement, entre −20 et +60°C sous 1 atm, la célérité du son dans des solutions

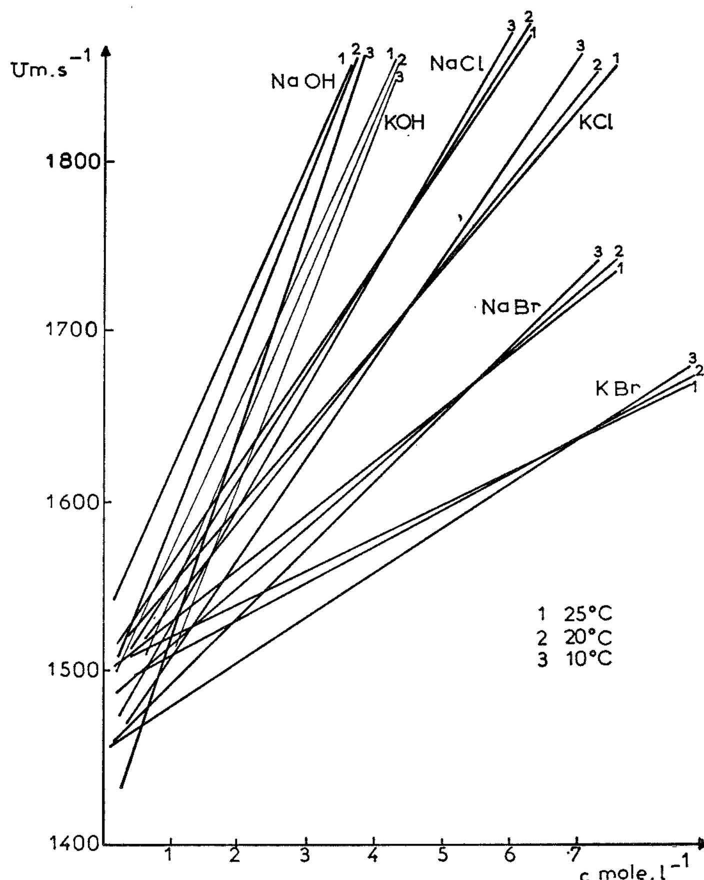



Fig. 2. — Célérité dans les solutions aqueuses d'électrolytes.

aqueuses et méthanoliques de divers électrolytes 1-1 basiques (soude et potasse) ou salins (chlorures et bromures de sodium et de potassium). L'échelle des molarités étudiées a été aussi étendue que possible et limitée, soit par la saturation, soit par la disparition de l'écho. Quelques résultats avaient déjà été obtenus par divers auteurs [(3) à (7)] mais dans des domaines restreints de température et de concentration.

Le but de nos mesures était la détermination du volume libre molaire lié, ainsi que nous l'avons établi (1), à la célérité sonore par la formule

$$U_1 = \left(\frac{RT\gamma_g}{M}\right)^{1/2}\left(\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3} \tag{1}$$

Les quelques observations expérimentales suivantes permettront en outre de progresser dans la connaissance de la structure des solutions électrolytiques.

(*a*) Contrairement au cas des gaz la célérité sonore décroît dans les liquides et les solutions ioniques quand leur température s'élève, y compris les liquides associés autres que l'eau.

Ceci, dont témoigne par exemple la figure 1 pour les solutions méthanoliques de soude et de potasse, implique que dans la formule (1), l'influence décroissante du second facteur (d'ailleurs facile à comprendre) l'emporte ordinairement sur l'influence croissante du premier.

(*b*) L'eau et les solutions aqueuses diluées font cependant exception : comme le montre la figure 2, la vitesse du son, qui est particulièrement grande (puisqu'elle excède de 30 % environ les valeurs manifestées par les solutions méthanoliques) croît d'autant plus,

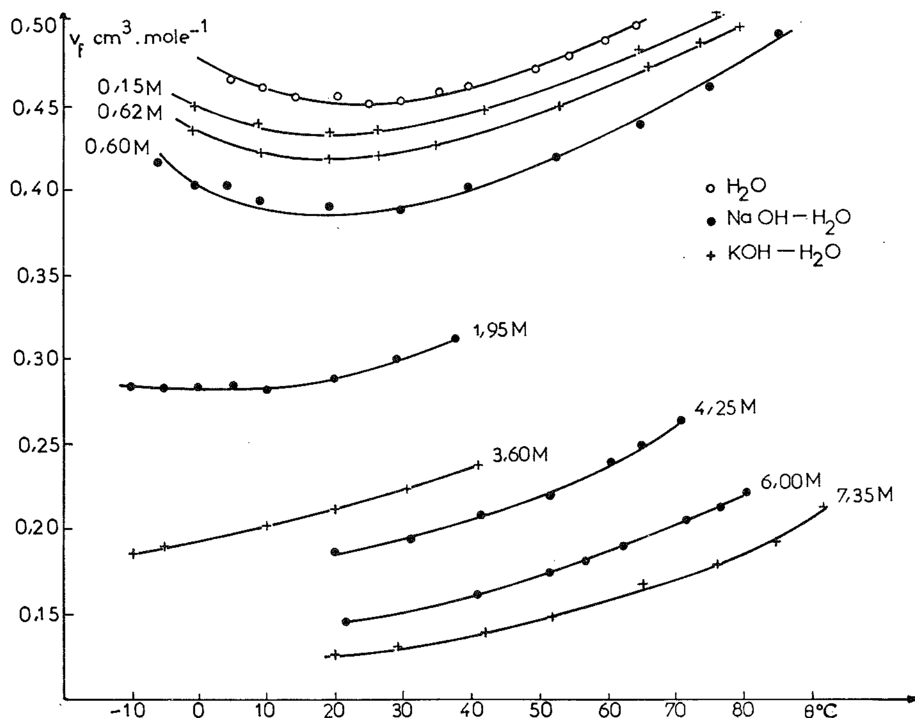



Fig. 3. — Volumes libres molaires des solutions aqueuses d'électrolytes en fonction de la température.

quand la température s'élève, que la molarité est moindre. Il apparaît une inversion au voisinage de $c = 5$ à 6 mole.l$^{-1}$, les solutions concentrées d'électrolyte se comportant dès lors régulièrement. Ceci ne peut s'expliquer que par l'influence prépondérante du premier facteur sur le second dans la formule (1) pour les solutions diluées. En fait, $v_l$ varie relativement peu avec la température, tandis que $v_f$ passe par un minimum à une température d'autant moindre que la concentration est grande (*fig.* 3). Mais nous savons [1] que la compressibilité est liée à la vitesse du son

(2) $$\mathcal{K} = \frac{1}{U^2 \rho} = \frac{v_f^{2/3}\, v_l^{1/3}}{RT\gamma_g}.$$

(*c*) Quand, à une même concentration, la température s'accroît, la vitesse du son passe par un maximum, à une température qui, tout d'abord peu affectée par la concentration

(80°C pour l'eau), décroît ensuite d'autant plus que la concentration est élevée. Conformément à la formule (2) les variations thermiques de la compressibilité manifestent parallèlement des minimums ([8]), mais, par suite de l'influence conjointe de la diminution de densité, ils se situent à des températures nettement moindres (65°C pour l'eau).

(*d*) Ces constatations s'interprètent plausiblement par le passage progressif de l'eau liquide d'un état associé par liaisons hydrogène à un état monomère, corrélativement à une contraction encore plus marquée du volume libre molaire que du volume molaire et par les effets respectifs soit d'un accroissement de température, soit d'une incorporation d'un ion hydratable, détruisant au profit d'une organisation radiale l'enchaînement quasi-cristallin de l'eau liquide.

(*) Séance du 21 avril 1975.

([1]) G. Chede, C. Brochet, I. Guillaume et G. Valensi, *Comptes rendus*, 280, série A, 1975, p. 1173.
([2]) G. Chede, *Thèse*, Poitiers, 1974; C. N. R. S. : AO 9911, n° 198, p. 80-87.
([3]) H. Falkenhagen et C. Bachen, *Z. Electrochem.*, 41, 1936, p. 570.
([4]) K. V. Sivakumar et coll., *Z. Physik Chem.*, 83, 1973, p. 141; *J. Pure Appl. Phys.*, 11, 1973, p. 93.
([5]) J. Stone, *J. opt. Soc. Am.*, 56, 1966, p. 1136.
([6]) S. V. Subrahmanyan et coll., *Nature*, 197, 1957, p. 627; *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 1447; *J. A. S. A.*, 32, 1960, p. 835; *Current Sci.*, 30, 1961, p. 454; *Trans. Far. Soc.*, 56, 1960, p. 971; *Acustica*, 28, 1973, p. 215.
([7]) T. Yasunaga et coll., *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3214; *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser.*, A 22, 1958, p. 301.
([8]) J. G. Mikhailov, *C. R. Acad. Sc. URSS*, 31, 1941, p. 324.

*Laboratoire de Thermodynamique chimique et Électrochimie,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers*

et

*Laboratoire de Thermodynamique de l'ENSMA,*
*rue Guillaume-VII-le-Troubadour,*
86000 *Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comparaison des méthodes de cristallogenèse de différents composés* II.IV.$V_2$. Note (*) de MM. **Bernard Mercey** et **Alfred Deschanvres**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note décrit les méthodes de cristallogenèse des composés $ZnSiAs_2$, $ZnSiP_2$ et $CdGeAs_2$, soit par fusion stœchiométrique, soit en solution dans les solvants métalliques.

L'intérêt porté actuellement à l'étude des propriétés optiques a montré l'importance des composés à structure chalcopyrite, I.III.$VI_2$ et II.IV.$V_2$, dont la biréfringence naturelle peut être utilisée pour des applications d'optique non linéaire (accord de phase [(1), (2)], doublement et triplement de fréquence [(3), (4), (5)].

Les recherches sur ces composés sont rendues délicates en raison de leur caractère ternaire. En effet, les mécanismes de contrôle de la stœchiométrie et des défauts de réseau présentent une complexité plus grande que dans le cas des composés binaires. Ces faits sont mis en évidence par la faible taille des cristaux obtenus et par la dispersion des résultats des mesures électriques.

C'est pourquoi cette étude a porté sur une comparaison des méthodes de cristallogenèse des composés II.IV.$V_2$ et parmi ceux-ci, les composés $ZnSiAs_2$, $ZnSiP_2$ et $CdGeAs_2$ ont été choisis. Les deux premiers sont des composés à large bande interdite : 2,14 eV pour $ZnSiAs_2$, 2,96 eV pour $ZnSiP_2$ ; le troisième a une largeur de bande interdite beaucoup plus faible, mais son grand domaine de transparence dans l'infrarouge (2,4-18 μ) le rend intéressant à utiliser dans des dispositifs optiques (6). Enfin, l'étude comparée des conditions de croissance de composés de l'arsenic et du phosphore peut permettre de mieux contrôler la croissance de cristaux mixtes $ZnSiAs_{2-x}P_x$ préparés par ailleurs (7).

Laissant de côté la préparation par transport en phase vapeur sous l'action d'un agent halogéné étudiée auparavant (8), l'étude a porté sur la comparaison des méthodes de croissance par fusion des éléments pris en proportion stœchiométrique pour les composés à point de fusion congruent : $ZnSiAs_2$ 1 084°C (9); $CdGeAs_2$ 665°C (10) avec les méthodes de croissance en solution dans un bain métallique fondu : l'étain ou le zinc pour le composé $ZnSiP_2$, une solution ZnAs de composition variable, pour le composé $ZnSiAs_2$.

Dans tous les cas, la croissance est effectuée par la méthode de Stockbarger. Les paramètres étudiés ont été : la température maximale atteinte, la concentration du soluté dans le cas de la croissance en solution, la valeur du gradient thermique utilisé, la vitesse de descente dans ce gradient et, dans certains cas, la forme de l'ampoule de synthèse.

Dans le cas de la croissance par fusion des éléments pris en proportion stœchiométrique, les meilleurs cristaux de $ZnSiAs_2$ ont été ainsi obtenus :

Montée rapide de la température jusqu'à 750°C; maintien à cette valeur pendant 24 h de manière à effectuer la synthèse de $ZnAs_2$ et $Zn_3As_2$, ce qui permet de diminuer la pression atteinte à l'intérieur de l'ampoule. La montée est reprise à la vitesse de 45°C par heure jusqu'à 1 120°C, la température est maintenue à cette valeur pendant 48 h, l'étape de croissance proprement dite comportant trois à quatre cycles solidification-fusion dans un gradient thermique de 50 à 60°C/cm à des vitesses de 1,1 à 0,8 cm par jour.

Pour une masse de produit de départ variant de 6 à 10 g, on obtient dans ces conditions plusieurs cristaux de $6 \times 4 \times 1,5$ mm$^3$.

La croissance du composé $CdGeAs_2$ par fusion des éléments pris en proportion stœchiométrique a été rendue très délicate par la tendance à la surfusion de constitution ([10]) très importante présentée par ce composé. En utilisant des ampoules dont la forme se rapproche de celle préconisée par Bardsley et Jones ([11]) des cristaux de $4 \times 2 \times 1$ mm$^3$ ont pu être obtenus. Les meilleures conditions de croissance ayant été :

Comme dans le cas de $ZnSiAs_2$ montée rapide jusqu'à 750°C puis plus lente jusqu'à 800°C, la température est maintenue pendant 48 h à cette valeur. L'étape de croissance comprenant deux à trois cycles solidification-fusion dans un gradient thermique de 120°C/cm à la vitesse de 0,8 cm par jour. Bien que la température de cristallisation soit basse, une couche de graphite déposée à l'intérieur de l'ampoule permet d'éviter le « collage » du lingot à la paroi et donc de diminuer les contraintes lors du refroidissement.

Le composé $ZnSiP_2$ a été préparé uniquement en solution à cause de son point de fusion très élevé : 1 370°C ([12]). La croissance en solution dans l'étain est celle qui actuellement donne les meilleurs résultats dans le cas de ce composé.

La température est élevée jusqu'à 1 150-1 170°C en deux étapes, tout d'abord, une montée rapide jusqu'à 500°C suivie d'un palier de 16 h à cette température pour permettre une combinaison du phosphore avec le zinc, puis une montée plus lente à la vitesse de 20°C/h jusqu'à la température maximale; la température est maintenue à cette valeur pendant 48 h. La descente est effectuée à des vitesses comprises entre 1,2 à 0,6 cm par jour suivant les manipulations dans un gradient de 30 à 50°C/cm. Dans tous les cas, la séparation solvant-soluté est bonne; l'analyse des cristaux de $ZnSiP_2$, obtenus aux rayons X et à la microsonde de Castaing, montre qu'ils sont exempts d'étain.

En utilisant ces conditions de préparation pour une masse de produit de départ variant de 11 à 20 g, formant une solution à 20 % en mole de $ZnSiP_2$ dans l'étain, on peut obtenir des cristaux de $4 \times 3 \times 1$ mm$^3$.

La préparation du composé $ZnSiAs_2$ en dehors des conditions d'une stœchiométrie stricte a conduit à l'utilisation de bains fondus de composition $Zn_xA_y$. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant des bains dont la composition est comprise entre $ZnAs_2$ et $Zn_3As_2$ les plus gros cristaux préparés dans un mélange ayant la composition eutectique Zn 40 %-As 60 %.

Comme dans le cas de la croissance à partir d'un mélange des éléments ayant les proportions stœchiométriques, la montée est rapide jusqu'à 750°C. La température est alors maintenue 24 h à cette valeur. Les produits sont ensuite portés à une température de 1 000°C environ, le palier à cette température maximale ayant une durée de 48 h. La descente est alors effectuée à des vitesses de 8 ou 6 mm par jour suivant les manipulations dans un gradient de 30 à 50°C/cm.

Dans ces conditions, la séparation solvant-soluté est bonne, les cristaux de $ZnSiAs_2$ ($5 \times 3 \times 0,8$ mm$^3$), sont exempts d'inclusions de $ZnAs_2$ ou de $Zn_3As_2$ ainsi que le montre l'analyse aux rayons X.

L'étude des propriétés électriques des cristaux de $ZnSiAs_2$ obtenus montre que les cristaux préparés par fusion des éléments pris en proportion stœchiométrique ont des propriétés identiques à celles des cristaux préparés par transport en phase vapeur, l'agent

de transport utilisé étant $HgCl_2$. Les cristaux préparés par croissance dans un bain métallique fondu ayant des propriétés sensiblement différentes.

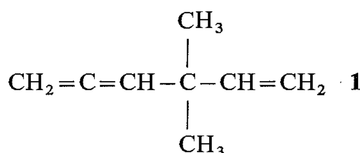
(*) Séance du 14 avril 1975.
(1) J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. Letters*, 8, 1962, p. 19.
(2) P. D. Maker, R. W. Terhune, N. Nisenoff et C. M. Savage, *Phys. Rev. Letters*, 8, 1962, p. 21.
(3) D. S. Chemla, P. Kupecek, D. S. Robertson et R. C. Smith, *Optics Comm.*, 3, 1971, p. 29.
(4) R. C. Byer, H. Kildal et R. S. Feigelson, *Appl Phys. Letters*, 19, n° 7, 1971, p. 237.
(5) D. S. Chemla, R. C. Byer et R. L. Begley, *J. Quantum Electron.*, 10, n° 1, 1974, p. 17.
(6) D. S. Chemla, *Phys. Rev. Letters*, 26, n° 23, 1671, p. 1441.
(7) J. Gallay, A. Deschanvres, S. Gaillard et C. Alibert (à paraître).
(8) J. Gallay et coll., *Comptes rendus*, 274, série C, 1971, p. 1166.
(9) A. L. Gentile et D. Stafsudd, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 105.
(10) A. S. Borschevskii et N. D. Roenkov, *Russian J. Inorg. Chem.*, 14, 1969, p. 1183.
(11) W. Bardsley et O. Jones, *J. Cryst. Growth*, 3-4, 1968, p. 268.
(12) A. A. Vaipolin, E. Osmanov et D. N. Tret'yarov, *Inorg. Mat.*, 3, n° 2, 1967, p. 231.

*Laboratoire de Chimie minérale industrielle,*
*Groupe de Cristallographie*
*et Chimie du Solide, E. R. A.* 305,
*Université de Caen,*
*Esplanade de la Paix,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la RMN du* $^{13}$C *de quelques triènes*-1.2.5 *diversement substitués par des groupements alkyle.* Note (*) de MM. **Robert Faure**, **Max Malacria**, **Jacques Grimaldi**, **Marcel Bertrand** et **Emile-Jean Vincent**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire en carbone-13 de quelques dérivés alkylés du diméthyl-4.4 hexatriène-1.2.5 ont été réalisés et les diverses attributions de déplacements chimiques sont expliquées, mettant en évidence des interactions de type stériques.

Dans le cadre d'une étude structurale entreprise sur quelques dérivés alkylés du diméthyl-4.4 hexatriène-1.2.5 **1** (1) nous rapportons ici les résultats expérimentaux de la résonance du carbone-13 relatifs à ce type de composé.




Tous les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre « Varian » NV-14 opérant à la fréquence d'observation de 15,087 MHz et équipé d'un générateur d'impulsion et d'un calculateur « Varian » 620 L permettant la digitalisation des données et la transformation inverse de Fourier.

Les déplacements chimiques, mesurés avec une précision d'environ $\pm$ 0,08.$10^{-6}$, ont été déterminés sur les spectres totalement découplés par bruit, et sont exprimés en millionième du champ appliqué relativement au pic du TMS, utilisé comme référence interne.

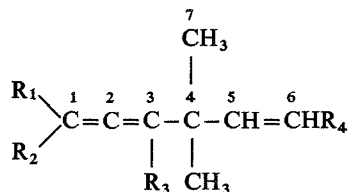
L'ensemble des déplacements chimiques des composés étudiés sont rassemblés dans le tableau. Dans certains cas il peut se produire des ambiguïtés quant à l'attribution des glissements chimiques; ce problème a été résolu, d'une part par l'enregistrement des spectres découplés, selon la technique du découplage partiel (2) et d'autre part, en particulier pour les déplacements chimiques des carbones saturés, par études des analogies dans la série ou par comparaison des résultats avec les données de la littérature (3).

Crandall et Sojka (4) ont observé que le pic de résonance du carbone central de l'allène était déplacé vers les champs forts lorsqu'on augmente la substitution, et que le domaine d'absorption de ce carbone est fonction du nombre de substituants, permettant ainsi une analyse qualitative du système allénique difficilement réalisable par d'autres méthodes spectroscopiques.

Dans la série des composés étudiés, le carbone sp le plus déblindé est celui du dérivé **1** qui absorbe à 204,8.$10^{-6}$, c'est-à-dire en dehors de la zone de résonance déterminée par Crandall (4) pour les alkyl allènes monosubstitués (210-208.$10^{-6}$). Cet accroissement de la constante d'écran provient certainement de la présence du groupement éthylénique. On peut ainsi définir des « plages de résonance » pour les composés disubstitués-1.3, trisubstitués-1.3.3 (204-203.$10^{-6}$) et trisubstitués-1.1.3 (200-197.$10^{-6}$), la variation dans chaque série provenant de l'effet de blindage dû à l'augmentation de la chaîne saturée du substituant.

TABLEAU

*Déplacements chimiques du* $^{13}$C *de quelques triènes*-1.2.5 (*)




| Composé | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $R_4$ | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $C_6$ | $C_7$ | Substituants |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1....... | H | H | H | H | 76,8 | 204,8 | 99,7 | 37,8 | 147,3 | 110,7 | 27,5 | |
| 2....... | $CH_3$ | H | H | H | 87,8 | 203,8 | 100,4 | 37,9 | 148,0 | 110,6 | 27,8 | $R_1 = 14,7$ |
| 3....... | $n$-$C_3H_7$ | H | H | H | 93,3 | 202,9 | 101,0 | 37,9 | 148,0 | 110,6 | 27,8 | $R_1$ ($CH_3$ = 13,9; $CH_2$ (β) = 22,8; $CH_2$ (α) = 31,6) |
| 4....... | $CH_3$ | $CH_3$ | H | H | 97,1 | 200,4 | 99,1 | 38,3 | 148,3 | 110,4 | 27,8 | $R_1 = R_2 = 20,8$ |
| 5....... | $CH_3$ | $C_2H_5$ | H | H | 103,4 | 199,7 | 101,2 | 38,3 | 148,3 | 110,4 | 27,9 | $R_1$ = 19,5; $R_2$ ($CH_3$ = 12,5; $CH_2$ = 27,3) |
| 6....... | $CH_3$ | H | $C_2H_5$ | H | 88,9 | 202,2 | 113,4 | 40,3 | 147,6 | 111,3 | {27,0 et 27,7} | $R_1$ = 15,2; $R_3$ ($CH_3$ = 13,0; $CH_2$ = 21,0) |
| 7....... | $CH_3$ | H | H | $CH_3$ | 88,0 | 203,2 | 102,0 | 36,6 | 139,4 | 124,9 | 29,9 | $R_1$ = 14,5 (**); $R_4$ = 14,3 (**) |
| 8....... | $CH_3$ | $C_2H_5$ | H | $CH_3$ | 103,5 | 199,0 | 102,7 | 37,1 | 139,7 | 124,4 | {30,5 et 29,7} | $R_1$ = 19,1; $R_4$ = 14,3; $R_2$ ($CH_3$ = 12,6; $CH_2$ = 27,6) |
| 9....... | $CH_2\langle^{CH_2—CH_2}_{CH_2—CH_2}\rangle$ | | H | H | 104,6 | 197,3 | 99,0 | 38,1 | 148,2 | 110,3 | 27,9 | $CH_2$ (α) = 32,2; $CH_2$ (β) = 27,9; $CH_2$ (γ) = 26,6 |

(*) Les déplacements chimiques sont mesurés en solution dans $C_6D_6$ à la température de 28°C sauf pour le carbure **1** pour lequel ils ont été déterminés en solution dans un mélange $C_6D_6/CCl_4$ 3 : 1.

(**) Dont l'attribution peut être inversée.

Les carbones alléniques hybridés en $sp^2$ résonnent à des fréquences plus élevées que les carbones éthyléniques. La substitution d'un hydrogène sur un carbone éthylénique par un groupe méthyle provoque pour ce noyau un important effet de déblindage ($+14.10^{-6}$) en position α et un déplacement vers les champs forts ($-10.10^{-6}$) en position β. La même substitution sur le carbone allénique provoque un déplacement vers les champs faibles ($+11.10^{-6}$) en position α tandis que le faible effet en position γ est imprévisible.

Tous ces effets sont d'ailleurs comparables à ceux observés dans la littérature [(3) à (6)] dans des conditions analogues.

Il a été montré à la fois par étude de la réaction de synthèse et par étude en RMN protonique que dans les composés **7** et **8** la liaison éthylénique était sous forme *cis*. Pour ces deux composés et contrairement aux autres dérivés de la série, le carbone méthinique est déplacé vers les champs forts d'environ $1.10^{-6}$ tandis que les deux méthyles portés par cet atome sont déblindés ($2.10^{-6}$).

Ces effets proviennent certainement de l'interaction stérique qui s'exerce entre les groupes alkyle situés en position *cis* par rapport à la liaison éthylénique. Dans le cas du composé **8** la présence d'un groupement encombrant sur le carbone terminal de la fonction allénique s'ajoutant à cette contrainte stérique, gêne considérablement la libre rotation des groupements saturés et de ce fait les deux méthyles ne sont plus équivalents. On retrouve une non-équivalence de ce type pour le composé **7**, c'est-à-dire substitué en 3, mais le sens de variation des déplacements chimiques est inversé par rapport au cas précédent.

(*) Séance du 10 mars 1975.

(1) M. Malacria, *Thèse*, Marseille, 1974.
(2) K. F. Kuhlmann, D. M. Grant et R. K. Harris, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 3439.
(3) J. B. Stothers, *Carbon*-13 *N. M. R. Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
(4) J. K. Crandall et S. A. Sojka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5084.
(5) R. Steur, J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie, W. Drenth, J. W. Haan et L. J. M. van de Ven, *Tetrahedron letters*, 1971, p. 3307.
(6) J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie et R. Steur, *Tetrahedron letters*, 1973, p. 1371.

R. F. et E.-J. V. :
*Laboratoire de Chimie organique physique,*
*Université d'Aix-Marseille III,*
13397 *Marseille Cedex* 4;

M. M., J. G. et M. B. :
*Laboratoire associé au C. N. R. S. n°* 109,
*Université d'Aix-Marseille III,*
*place Victor-Hugo,*
13003 *Marseille.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur la stabilité des carbonates naturels. Valeurs nouvelles des enthalpies libres de formation des phases des systèmes* $MgO-CO_2-H_2O$ *et* $CaO-MgO-CO_2-H_2O$. Note (*) de MM. **Jacques Schott** et **Jean-Louis Dandurand**, transmise par M. Laurent Capdecomme.

De nouvelles valeurs d'enthalpies libres de formation des carbonates dans les systèmes $MgO-CO_2-H_2O$ et $CaO-MgO-CO_2-H_2O$ ont été calculées en excluant les données obtenues à partir de mises en solution effectuées hors des domaines de stabilité. Les résultats obtenus permettent de tracer des diagrammes de stabilité qui rendent compte des conditions naturelles de formation de ces minéraux.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les valeurs d'enthalpies libres de formation $\Delta G_f^0$, de la magnésite et de la dolomite, obtenues à partir d'essais de solubilités effectués dans un domaine où le composé étudié n'avait pu être synthétisé, étaient en contradiction avec les instabilités observées. Nous proposons ici de nouvelles valeurs basées sur des expériences de mise en solution effectuées dans le domaine de stabilité du composé, sur des essais de synthèse, ou, à défaut, sur l'interprétation des conditions naturelles de formation.

1. SYSTÈME $MgO-CO_2-H_2O$. — Pour certains composés de ce système, nous avons réutilisé les données résultant d'essais de solubilité ou de synthèse exploitées par Langmuir ([2]). Des corrections ont pu être apportées en choisissant des valeurs plus récentes et plus précises pour les enthalpies libres de formation et les entropies des oxydes et des ions en solution, et en tenant compte de la variation d'entropie des composés avec la température. Cette dernière amélioration est rendue possible grâce aux récentes déterminations des variations de chaleur spécifique des principaux carbonates magnésiens en fonction de la température [([3]), ([4])].

Les calculs ont donné :

pour la *nesquéhonite*, $\Delta G^0_{f;\,298,15}(MgCO_3,\ 3\,H_2O) = -412,79 \pm 0,37$ kcal,

pour la *lansfordite* ([5]), $\Delta G^0_{f;\,298,15}(MgCO_3,\ 5\,H_2O) = -526,22 \pm 0,45$ kcal

et pour la *magnésite*, $\Delta G^0_{f;\,298,15}(MgCO_3) = -242,00 \pm 0,45$ kcal.

Pour l'*hydromagnésite*, nous avons repris le calcul de Langmuir ([2]) à partir de l'équilibre nesquéhonite-hydromagnésite ([6]), mais en utilisant, pour l'hydromagnésite, la formule $4\,MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, $4\,H_2O$. En tenant compte des variations d'entropie avec la température, nous avons obtenu :

$$\Delta G^0_{f;\,298,15}(4\,MgCO_3,\ Mg(OH)_2,\ 4\,H_2O) = -1\,399,4 \pm 2,2 \text{ kcal.}$$

Pour l'*artinite*, les valeurs figurant dans la littérature sont en désaccord avec les faits expérimentaux : l'enthalpie libre calculée par Langmuir, à partir d'un essai de synthèse de Kazakov et coll. ([7]) ($\Delta G_f^0 = -612,48$ kcal) l'amène à considérer ce minéral comme instable à température supérieure à 0°C; la valeur déterminée par Hemingway et coll. ([8]), à partir de mesures calorimétriques ($\Delta G_f^0 = -613,924$ kcal) implique que l'artinite devrait se former à 25°C pour une activité de l'eau égale à 1 et des pressions de $CO_2$ comprises entre $10^{-3,26}$ et $10^{-5,41}$ atm. En fait, les observations de terrain ([9]) montrent que l'artinite est un minéral très rare — donc de domaine de stabilité vraisemblablement très étroit — qui apparaît à des températures inférieures à 25°C et, le plus souvent, associé à l'hydro-

magnésite et à la brucite. Entre les deux valeurs connues, l'une étant manifestement trop forte et l'autre trop faible, nous avons adopté arbitrairement la valeur

$$\Delta G^0_{f;\,298,15}(MgCO_3,\ Mg(OH)_2,\ 3\,H_2O) = -612,7 \text{ kcal}$$

qui rend compte des faits d'observations ci-dessus.

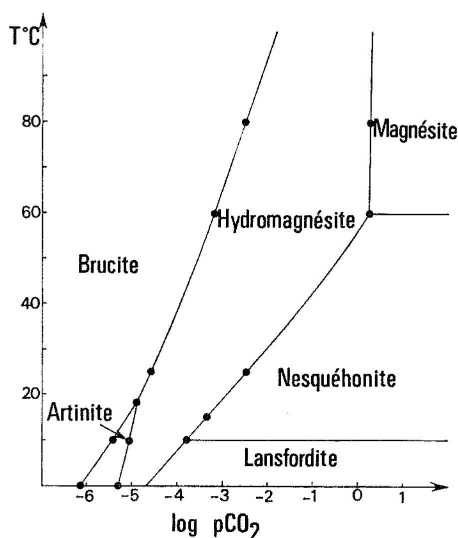
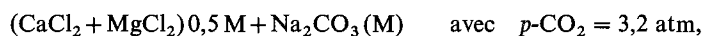



Fig. 1. — Système $MgO$-$CO_2$-$H_2O$.
Diagramme T-log $p$-$CO_2$, pour $a_{H_2O} = 1$ (● points calculés).

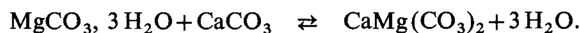
2. Système $CaO$-$MgO$-$CO_2$-$H_2O$. — Les enthalpies libres de formation de la *dolomite* proposées jusqu'ici conduisent à considérer cette phase comme stable en milieu aqueux dans les conditions ambiantes, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux [1].

Nos calculs sont basés sur les expériences de Baron [10] : dans une solution



$$(CaCl_2 + MgCl_2)\,0,5\,M + Na_2CO_3\,(M) \qquad \text{avec} \quad p\text{-}CO_2 = 3,2 \text{ atm},$$

la protodolomite — étape intermédiaire au cours de la synthèse de dolomite [11] — apparaît à 37°C; sa production n'a pu être réalisée à 22°C. La valeur probable de l'enthapie libre de formation de la dolomite est donc comprise entre celles que l'on peut calculer en considérant ces deux températures comme températures d'équilibre de la réaction :



$$MgCO_3,\ 3\,H_2O + CaCO_3 \rightleftarrows CaMg(CO_3)_2 + 3\,H_2O.$$

La solubilité des phases en équilibre détermine les concentrations molaires des ions en solution, d'où l'activité de l'eau : $a_{H_2O} = 0,946$ à 22°C et $a_{H_2O} = 0,949$ à 37°C. Il résulte de ces données que l'enthalpie libre de la dolomite doit être comprise entre $-512,690$ et $-512,326$ kcal. Nous avons adopté la moyenne entre ces deux valeurs comme la plus probable :

$$\Delta G^0_{f;\,298,15}\,CaMg(CO_3)_2 = -512,51 \pm 0,77 \text{ kcal}.$$

Pour la *huntite*, les enthalpies libres connues ont été déterminées à partir de mesures calorimétriques [8] ($\Delta G^0_f = -1\,004,707$ kcal) ou d'essais de solubilités [12]

($\Delta G_f^0 = -1\ 007{,}70$ kcal). Ces valeurs, rapprochées de celle de l'enthalpie libre que nous avons calculée pour la dolomite, conduiraient à considérer cette dernière comme instable à toutes températures par rapport à la huntite, ce qui est manifestement inexact.

A notre connaissance, aucun essai de synthèse n'a abouti à la formation de huntite. Cependant, Thrailkill ([13]) signale sa coexistence avec la dolomite dans la grotte de Carlsbad où la température est de 15°C et l'activité de l'eau — non indiquée par l'auteur — peut

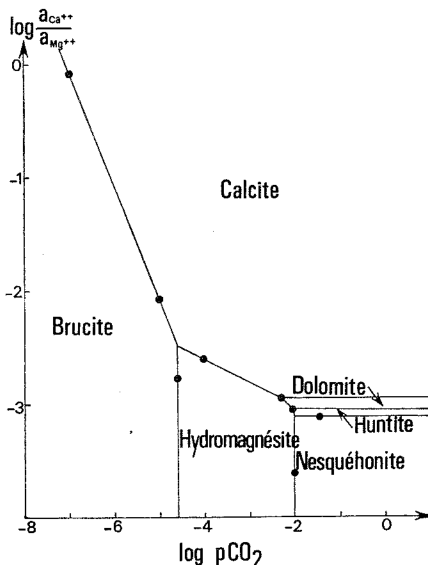


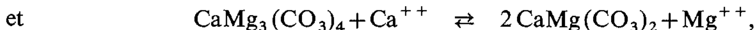

Fig. 2. — Système $CaO\text{-}MgO\text{-}CO_2\text{-}H_2O$.
Diagramme log $a_{Ca^{++}}/a_{Mg^{++}}$-log $p$-$CO_2$, pour T = 25°C et $a_{H_2O} = 0{,}9$ (● points calculés).

être estimée à 0,8 puisqu'il se forme de la dolomite. Dans ces conditions, il existerait un domaine de stabilité de la huntite limité par les équilibres :



$$4\,MgCO_3,\ 3\,H_2O + Ca^{++} \rightleftarrows CaMg_3(CO_3)_4 + Mg^{++} + 12\,H_2O$$

et



$$CaMg_3(CO_3)_4 + Ca^{++} \rightleftarrows 2\,CaMg(CO_3)_2 + Mg^{++},$$

ce qui conduit à attribuer à ce minéral une stabilité minimale correspondant à

$$\Delta G^0_{f;\,298,15}(CaMg_3(CO_3)_4) = -997{,}6_5 \pm 1{,}9 \text{ kcal.}$$

3. Conséquences métallogéniques des valeurs proposées. — *a*. Dans le système $MgO\text{-}CO_2\text{-}H_2O$, nous avons appliqué les valeurs précédemment calculées, à l'établissement du diagramme T-log $p$-$CO_2$ (*fig.* 1), construit d'après le procédé décrit par Garrels et coll. ([14]), l'activité de l'eau $a_{H_2O}$ étant supposée égale à 1. Ce diagramme montre qu'au voisinage de la température ambiante et suivant la pression de $CO_2$, ne peuvent se former que la nesquéhonite, l'hydromagnésite et la brucite. A basse température, apparaissent la lansfordite et l'artinite. La magnésite ne peut être obtenue qu'au-dessus de 60°C.

Nous avons, par ailleurs, calculé que la magnésite ne peut se former à température ambiante que pour une activité de l'eau inférieure à 0,67. On comprend ainsi qu'elle ne puisse précipiter en milieu marin ($a_{H_2O} = 0{,}99$).

*b.* Dans le système $CaO-MgO-CO_2-H_2O$, nous avons construit, selon la méthode donnée par Garrels et coll. ([12]), le diagramme log $(a_{ca^{++}}/a_{Mg^{++}})$ – log $p$-$CO_2$ (*fig.* 2), pour T = 25°C et $a_{H_2O} = 0,9$ (pour $a_{H_2O} = 1$, la dolomite n'apparaîtrait plus sur le diagramme). On constate que les domaines de stabilité de la nesquéhonite, de l'hydromagnésite, de la brucite et de la calcite sont très étendus par rapport à ceux de la dolomite et de la huntite. Ces deux minéraux ne peuvent se former que pour des valeurs du rapport $a_{ca^{++}}/a_{Mg^{++}}$ comprises entre des limites étroites.

Des calculs effectués à partir des valeurs d'enthalpies libres que nous proposons rendent compte d'autres faits observés :

– à 25°C, et pour $a_{H_2O} \simeq 0,99$ (conditions régnant en milieu marin), la dolomite ne peut se former;

– la dolomite peut apparaître à 30°C pour $p$-$CO_2 > 10^{-3}$ atm, ce qui explique qu'elle puisse se former dans les eaux de lagon où la pression de $CO_2$ est supérieure à la normale du fait des réactions de photosynthèse par les plantes ([15]);

– à des températures inférieures à la normale, avec des activités de l'eau inférieures à 1 et des pressions de $CO_2$ dix fois plus fortes que dans l'atmosphère (conditions réunies en milieu souterrain), la dolomite peut se former au même titre que la calcite (ou l'aragonite), l'hydromagnésite, l'artinite, la lànsfordite ou la huntite suivant les valeurs de $p$-$CO_2$ et de log $a_{ca^{++}}/a_{Mg^{++}}$.

(*) Séance du 24 mars 1975.

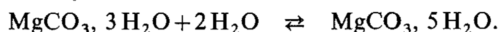
([1]) J. L. Dandurand et J. Schott, *Comptes rendus*, 280, série D, 1975 (à paraître).

([2]) D. Langmuir, *J. Geology*, 73, 1965, p. 730.

([3]) R. A. Robie et D. R. Waldbaum, *U. S. Geol. Surv. Bull.*, United States Government printing office, Washington, 1968, p. 1259.

([4]) R. A. Robie et B. S. Hemingway, *Amer. Mineral.*, 57, 1972, p. 1768.

([5]) La détermination de $\Delta G_f^0$ pour la lansfordite est basée sur l'équilibre



$$MgCO_3, 3H_2O + 2H_2O \rightleftarrows MgCO_3, 5H_2O.$$

Nous n'avons tenu compte que de la variation d'entropie de $MgCO_3, 3H_2O$ et $H_2O$, ne disposant pas des valeurs de $C_p^0$ de la lansfordite.

([6]) O. K. Yanat'eva et I. S. Rassonskaya, *Russian J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 730.

([7]) A. V. Kazakov, M. M. Tikhomirova et V. I. Plotnikova, *Tr. Inst. Geol. Nauk, Akad. Nauk, S. S. S. R., Geol. Ser.*, 64, 1957, p. 13.

([8]) B. S. Hemingway et R. A. Robie, *J. Research U. S. Geol. Surv.*, 1, 1973, p. 535.

([9]) C. Palache, H. Berman et C. Frondel, *The System of Mineralogy* 2, 7th edition, 1951, N. Y. John Wiley et sons.

([10]) G. Baron, *Rev. Inst. fr. Pétrole*, 15, 1960, p. 3.

([11]) J. F. Sureau, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 97, 1974, p. 300.

([12]) R. M. Garrels, M. E. Thompson et R. Siever, *Amer. J. Sci.*, 258, 1960, p. 402.

([13]) J. Thrailkill, *J. Geology*, 79, 1971, p. 683.

([14]) R. M. Garrels et C. L. Christ, *Solutions Minerals and Equilibria*, Harper et Row, New York, p. 306.

([15]) A. R. Alderman et H. C. W. Skinner, *Amer. J. Sci.*, 255, 1957, p. 561.

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie*
*associé au C. N. R. S.,*
*Université Paul Sabatier,*
39, *allées Jules-Guesde,*
31400 *Toulouse.*

MÉTALLURGIE. — *Etude par mesures d'amortissement interne de la transformation ordre-désordre dans l'alliage* $Ni_3Fe$. Note (*) de MM. **Michel Lebienvenu** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le spectre d'amortissement interne de l'alliage $Ni_3Fe$ trempé depuis 650°C, présente au chauffage un maximum à 470°C, qui diminue lors du maintien préalable à 495°C. Dans les mêmes conditions, des études isothermes indiquent la présence de deux maximums à 480°C et 495°C. Ces maximums disparaissant lors du maintien isotherme à 525°C, les résultats obtenus sont discutés en termes du processus d'ordonnancement de l'alliage $Ni_3Fe$ en-dessous de la température critique.

Le spectre amortissement interne-température de l'alliage $Ni_3Fe$ trempé depuis 650°C laisse apparaître au chauffage un maximum de frottement intérieur vers 470°C pour une fréquence de 0,67 Hz et une vitesse de chauffage de 5°C/mn. Au cours d'un deuxième chauffage consécutif au premier, nous redécrivons le maximum qui peut être assimilé

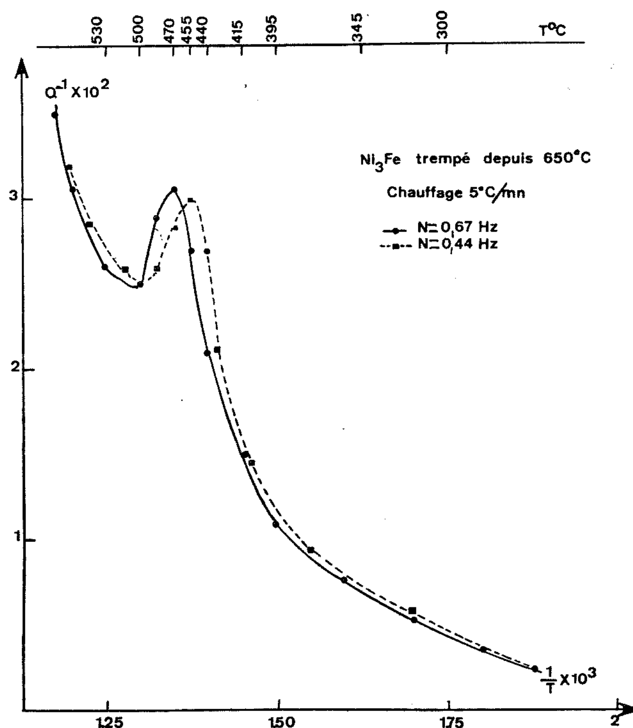



Fig. 1. — Variations du frottement interne avec la fréquence.

à un phénomène de relaxation de l'ordre à courte distance sous l'influence de la contrainte. Ceci est confirmé par le fait qu'en travaillant à une fréquence plus faible (0,44 Hz) le maximum apparaît vers 455°C (*fig.* 1).

Après un recuit de l'échantillon durant 6 h à 495°C, c'est-à-dire en dessous de la température critique, considérée voisine de 505°C ([1]), il apparaît une diminution de l'intensité

de la relaxation de l'ordre à courte distance (*fig.* 2). Une étude parallèle par diffraction des rayons X ne nous permet pas d'évaluer ni une taille de domaines ordonnés, ni un paramètre d'ordre à grande distance S en raison de la faible intensité de la raie de surstructure 100, en accord avec les travaux de Calvayrac ([1]). Par contre après un recuit de 48 h à 495°C, le maximum de frottement intérieur a pratiquement disparu, et la

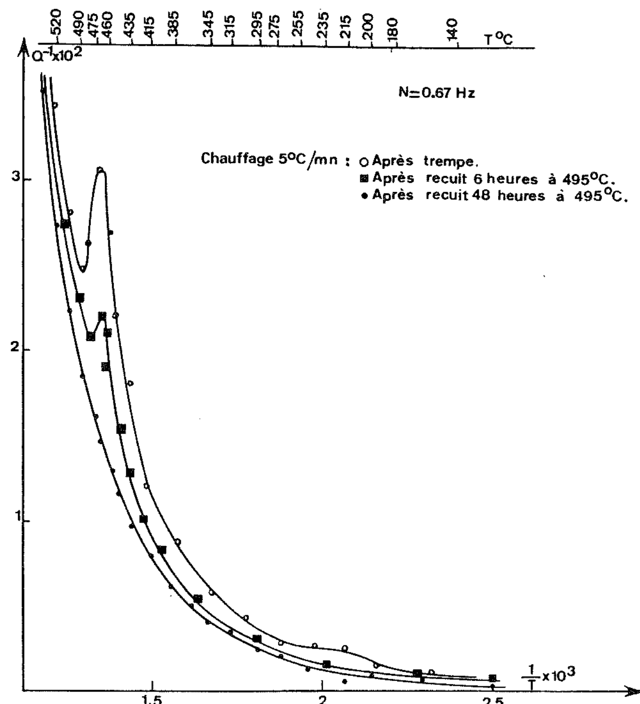



Fig. 2. — Variations du frottement interne
en fonction de l'inverse de la température de l'alliage $Ni_3Fe$ trempé depuis 650°C.

diffraction des rayons X permet d'évaluer à une taille de domaines ordonnés de 80 Å pour un paramètre d'ordre à grande distance de 0,7.

L'intensité de la relaxation due à l'ordre à courte distance diminuant lors du développement de l'ordre à grande distance, nous avons suivi l'évolution de l'amortissement interne en conditions isothermes. Cette étude est facilitée par l'extrême lenteur des phénomènes de diffusion dans l'alliage $Ni_3Fe$ comme l'ont montré les travaux de Calvayrac et Fayard ([2]).

Les conditions expérimentales restant inchangées, la figure 3 représente deux études isothermes effectuées à 480 et 495°C, c'est-à-dire dans l'état ordonné et une isotherme effectuée dans l'état désordonné à 525°C. L'examen détaillé de la courbe représentant l'isotherme effectuée à 480°C montre l'existence de trois maximums. Le premier maximum $M_1$ se situe vers 3 h 30 mn depuis le moment où l'on chauffe l'échantillon trempé (chauffage 5°C/mn). Les deux autres maximums appelés respectivement $M_2$ et $M_3$ apparaissent respectivement au bout de 10 et 66 h. Sur cette même figure, nous observons un déplacement des maximums $M_1$, $M_2$, $M_3$ vers des temps plus courts à 495°. Ils

apparaissent respectivement au bout de 2 h 30 mn, 8 et 55 h. Par contre, par maintien isotherme à 525°C, nous constatons la disparition des maximums $M_2$ et $M_3$, l'existence du maximum $M_1$ n'étant pas parfaitement mise en évidence. Il convient de relier l'existence des phénomènes observés par frottement intérieur à d'autres propriétés, mais surtout à l'évolution structurale de l'alliage $Ni_3Fe$. Davies et Stoloff ([3]) ont suivi la variation

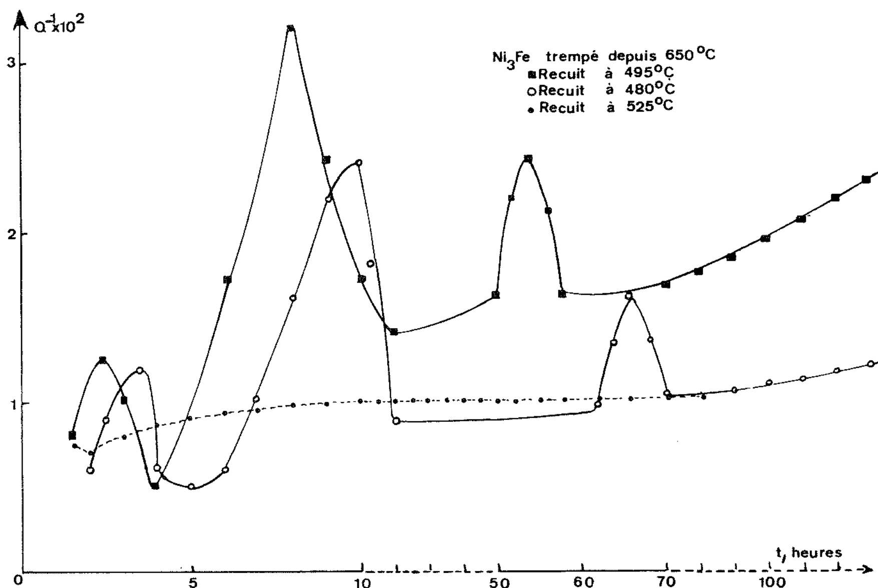



Fig. 3. — Frottement interne en fonction du temps de l'alliage $Ni_3Fe$ trempé depuis 650°C et recuit à différentes températures.

du paramètre cristallin en fonction du temps de recuit à 480°C. Après trempe depuis 850°C, leurs résultats montrent une variation du paramètre cristallin de $10.10^{-4}$ Å au bout de 1 h de recuit correspondant à l'établissement de l'ordre à courte distance. Le maximum $M_1$ semble donc bien être dû à l'ordre à courte distance. Les deux autres maximums $M_2$ et $M_3$ apparaissent alors être en relation respectivement avec la germination des domaines ordonnés et leur mise en contact. Ces hypothèses ne sont pas incompatibles avec les travaux de Calvayrac qui signale que la mise en contact des domaines ordonnés s'effectue vers 70 h ([1]). Cependant, il reste à préciser les mécanismes élémentaires liés à la dissipation d'énergie pour interpréter les résultats obtenus.

(*) Séance du 17 mars 1975.

([1]) Y. Calvayrac, *Thèse d'État*, Paris, 1972, C. N. R. S., A. O. 7182.
([2]) Y. Calvayrac et M. Fayard, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 891.
([3]) R. G. Davies et N. S. Stoloff, *Acta. Met.*, 11, 1963, p. 1347.

*École nationale supérieure de Chimie de Paris.*
*Laboratoire de Métallurgie et Matériaux,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Identification des isomères configurationnels de molécules modèles du polystyrène par la résonance magnétique nucléaire du carbone*-13. Note (*) de Mme **Françoise Lauprètre**, MM. **Bruno Jasse** et **Lucien Monnerie**, présentée par M. Georges Champetier.

L'identification par RMN $^{13}C$ des différents isomères configurationnels du tétraphényl-2.4.6.8 nonane à partir des résultats obtenus avec les molécules plus simples du diphényl-2.4 pentane et du triphényl-2.4.6 heptane est décrite sur la base des déplacements chimiques des carbones méthyliques.

INTRODUCTION. — La RMN du carbone-13 est l'une des méthodes les plus appropriées pour l'étude de la microtacticité des polymères vinyliques et a déjà été appliquée au polystyrène par plusieurs auteurs [(1), (2), (3)]. La présente Note est consacrée à l'étude par cette technique des différents isomères configurationnels du diphényl-2.4 pentane et du triphényl-2.4.6 heptane, molécules modèles du polystyrène. Les résultats obtenus, étendus au tétraphényl-2.4.6.8 nonane ont permis d'identifier les différents isomères configurationnels de cette molécule.

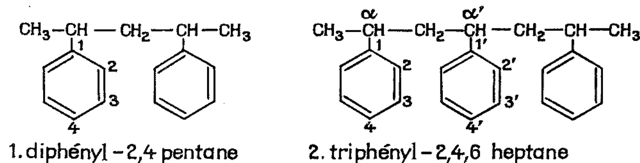
Le diphényl-2.4 pentane a été préparé selon Overberger et Bonsignore (4); le triphényl-2.4.6 heptane et le tétraphényl-2.4.6.8 nonane suivant une méthode mise au point par l'un de nous (5).

La séparation des différents isomères configurationnels du diphényl-2.4 pentane et du triphényl-2.4.6 heptane a été effectuée par chromatographie préparative en phase gazeuse (6). Cette méthode n'est plus utilisable dans le cas du tétraphényl-2.4.6.8 nonane. Nous avons pu cependant obtenir par chromatographie par perméation de gel haute résolution par recyclage dans les conditions décrites précédemment (7) douze fractions qui ont pu être regroupées en six fractions caractéristiques dont l'analyse configurationnelle est décrite ci-après.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur l'appareil « JEOL » PS 100, à la fréquence d'analyse de 25,2 MHz, en utilisant la technique de découplage par bruit. Chaque isomère séparé du diphényl-2.4 pentane et du triphényl-2.4.6 heptane et chacune des fractions chromatographiques du tétraphényl-2.4.6.8 nonane ont été étudiés en solution dans le deutériochloroforme, à la température ambiante.

Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par millions ($10^{-6}$) vers les champs faibles, en prenant comme référence le signal du tétraméthylsilane.

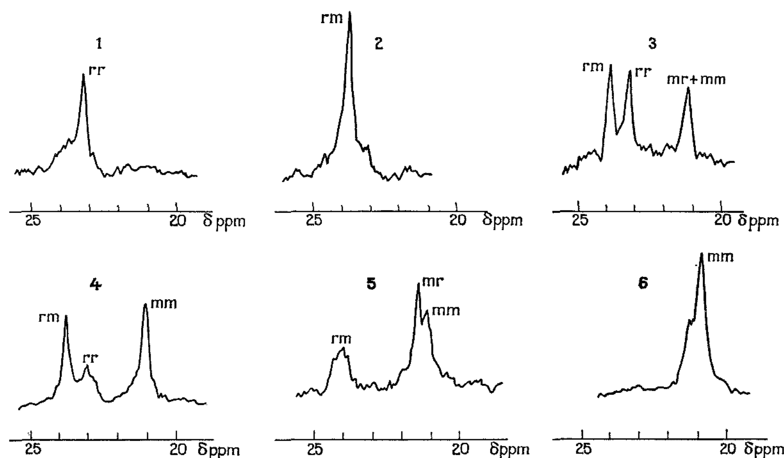
RÉSULTATS. — Dans le tableau sont rassemblés les déplacements chimiques des différents carbones des diphényl-2.4 pentanes méso et racémique, et des triphényl-2.4.6 heptanes syndiotactique, hétérotactique et isotactique. La numérotation de ces atomes est donnée par les formules 1 et 2.




1. diphényl-2,4 pentane

2. triphényl-2,4,6 heptane

Ces résultats montrent que la stéréosensibilité aux triades isotactiques (*mm*), hétérotactiques (*mr*) et syndiotactique (*rr*) est la plus importante pour les carbones méthyliques. Elle va permettre de distinguer les différents isomères présents dans chaque fraction chromatographique obtenue à partir du tétraphényl-2.4.6.8 nonane. En effet cette molécule




Résonance magnétique des carbones méthyliques des fractions chromatographiques du tétraphényl-2.4.6.8 nonane (référence TMS).

est un mélange des isomères configurationnels suivants : *rrr*, *rmr*, *mrm*, *mmm*, *rrm* et *mmr*. Les quatre premiers de ces isomères possèdent chacun deux groupements méthyle magné-

TABLEAU

*Déplacements chimiques du carbone*-13 ($10^{-6}$ par rapport au TMS)

| | Diphényl-2.4 pentane | | Triphényl-2.4.6 heptane | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Syndio | Hétéro | Iso |
| | Méso | Racémique | *rr* | *mr* | *mm* |
| $C_1$ | 147,5 | 147,1 | 147,0 | 147,6<br>146,7 | 148,0 |
| $C_{1'}$ | – | – | 145,6 | 145,4 | 145,6 |
| $C_2$ | 126,8 | 127,1 | 127,1 | 127,2<br>126,8 | 126,9 |
| $C_{2'}$ | – | – | | 127,8 | 127,6 |
| $C_3$, $C_{3'}$ | 128,4 | 128,3 | 128,2 | 128,2 | 128,4 |
| $C_4$ | 125,9 | 125,9 | 125,8 | 125,9<br>125,8<br>125,7 | 125,9 |
| $C_{4'}$ | – | – | 126,0 | | 126,1 |
| $CH_2$ | 47,1 | 46,8 | 45,7 | 46,5<br>45,1 | 45,9 |
| CH (α) | 37,4 | 37,7 | 37,6 | 37,5<br>37,0 | 37,1 |
| CH (α′) | – | – | 41,3 | 41,1 | 41,3 |
| $CH_3$ | 22,2 | 23,4 | 23,4 | 23,8 *r* (*m*)<br>21,3 *m* (*r*) | 21,2 |

tiquement équivalents qui donnent lieu en RMN à un pic unique dont le déplacement chimique est peu différent de celui de la triade (*rr*, *rm*, *mr* ou *mm*) correspondante. Au contraire, les isomères *rrm* et *mmr* sont dissymétriques et à chaque carbone méthylique de la molécule est associé un pic sur le spectre RMN. La comparaison du spectre de chaque fraction chromatographique (*fig.*) avec ceux des trois isomères du triphényl-2.4.6 heptane permet donc d'assimiler le composé 1 au tétraphényl-2.4.6.8 nonane syndiotactique *rrr*, le composé 2, à l'isomère *rmr*, le composé 4 principalement à l'isomère *rmm*, le composé 6 à l'isomère isotactique *mmm*. Les fractions 3 et 5 sont des mélanges dans lesquels on peut distinguer, en plus de certains des isomères précédents, les isomères *rrm* (produit 3) et *mrm* (produit 5).

A partir de l'identification des isomères configurationnels du tétraphényl-2.4.6.8 nonane, une analyse complète des spectres donnés par la RMN du carbone-13, ainsi que par celle du proton, devrait permettre de préciser la microtacticité du polystyrène.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) Y. Inoue, A. Nishioka et R. Chujo, *Die Makrom. Chemie*, 156. 1972, p. 207.
(2) L. F. Johnson, F. Heatley et F. A. Bovey, *Macromolécules*, 3. 1970, p. 175.
(3) K. Matsuzaki, T. Uryu, K. Osada et T. Kawanura, *Macromolécules*, 5, 1972, p. 816.
(4) C. G. Overberger et P. V. Bonsignore, *J .Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5427.
(5) B. Jasse, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(6) B. Jasse. A. Lety et L. Monnerie, *J. Molec. Structure*, 18, 1973, p. 413.
(7) J. Lesec, B. Jasse et C. Quivoron, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1433.

*Laboratoire de Physicochimie structurale*
*et macromoléculaire*
*de l'École supérieure de Physique*
*et de Chimie industrielles*
*de la ville de Paris,*
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude par conductométrie de la dissociation de quelques électrolytes monovalents dans l'oxydipropionitrile dans le but de montrer leur utilisation comme électrolytes supports dans ce solvant.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Gai** et **Michel Persin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude conductométrique de quelques perchlorates minéraux et d'ammoniums quaternaires montre que ces sels sont totalement dissociés dans l'oxydipropionitrile.

L'oxydipropionitrile est un solvant employé comme phase stationnaire de chromatographie; sa forte constante diélectrique (ε = 62) à 25°C laisse envisager de bonnes propriétés dissociantes. Il est facile d'y dissoudre à la concentration 0,1 M les perchlorates de lithium et de sodium ainsi que les perchlorates d'ammoniums quaternaires, néanmoins les halogénures minéraux courants sont peu solubles dans ce milieu.

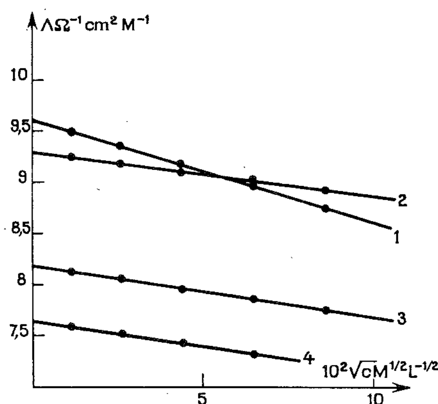



Fig. 1. — Courbes $\Lambda = f(\sqrt{c})$ pour différents perchlorates.

(1) $Me_4NClO_4$ (3) $Pr_4NClO_4$

(2) $Et_4NClO_4$ (4) $Bu_4NClO_4$

Nous donnons ici les résultats concernant la conductivité de quelques électrolytes déjà étudiés.

Nous avons mesuré la conductivité χ de différentes solutions d'électrolytes à diverses concentrations. Les résultats ont alors été exploités suivant la loi d'Onsager :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + E\,c\log c + J(a)\,c + J_{3/2}(a)\,c^{3/2} \quad [(^1), (^2)],$$

Λ étant la conductivité équivalente et $\Lambda_0$ la conductivité équivalente limite du sel.

Les termes S et E ayant pour expressions :

$$\begin{aligned} S &= \alpha \ \Lambda_0 + \beta \\ E &= E_1 \Lambda_0 - E_2 \end{aligned} \quad (^1).$$

Les coefficients α, β, $E_1$, $E_2$ se calculent facilement si l'on connaît la viscosité du solvant 9,36 cp à 25°C, sa constante diélectrique et la température de l'expérience (3).

On peut dans une première approche considérer du fait des faibles concentrations la loi limite correspondant à négliger les termes d'ordre supérieur à $c^{1/2}$ :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c}.$$

Le tracé des courbes $\Lambda = f\sqrt{c}$ pour une gamme de concentrations comprises entre 0 et $10^{-2}$ M nous montre que la conductivité équivalente varie linéairement avec la racine carrée de la concentration (*fig.* 1).

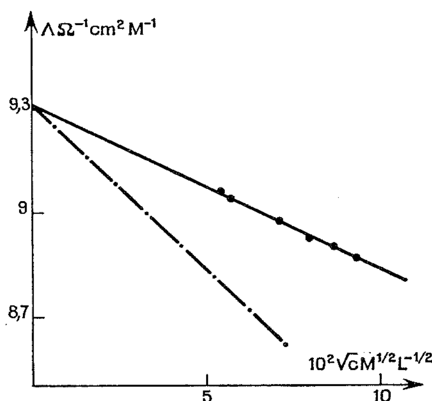



Fig. 2. — Courbes $\Lambda = f\sqrt{c}$ pour $Et_4NClO_4$.

– – – – Expérimentale

– · – · – Théorique.

Si l'on compare la pente théorique des droites $\Lambda = f(\sqrt{c})$ donnée par la relation :

$$S = \alpha \Lambda_0 + \beta$$

avec la pente expérimentale de ces mêmes droites, on peut se rendre compte que la courbe expérimentale se trouve toujours au-dessus de la courbe théorique, cela est caractéristique d'une dissociation totale des électrolytes (4) (*fig.* 2).

L'extrapolation à $\sqrt{c} = 0$ des droites $\Lambda = f(\sqrt{c})$ fournit une première valeur approchée des conductivités équivalentes limites.

Pour préciser ces valeurs nous avons exploité nos résultats suivant la méthode de Schedlovsky [2]. On définit la fonction :

$$\Lambda' = \Lambda_{\text{exp}} + S\sqrt{c} - E\,c\log c$$

connaissant les paramètres S et E on peut calculer $\Lambda'$. En comparant avec l'expression de Fuoss et Onsager, il vient :

$$\Lambda' = \Lambda_0 + J(a)\,c.$$

On peut alors tracer les courbes $\Lambda' = f(c)$ (*fig.* 3). Dans notre travail ces courbes sont des droites, ce qui confirme la dissociation des électrolytes, l'ordonnée à l'origine fournit une valeur de $\Lambda_0$ plus précise, nous avons effectué deux fois cette itération.

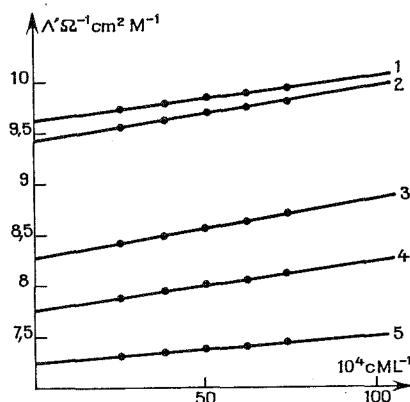



Fig. 3. — Courbes $\Lambda' = f(c)$.

(1) $Me_4NClO_4$ (3) $Pr_4NClO_4$

(2) $Et_4NClO_4$ (4) $Bu_4NClO_4$

(5) $He_4NClO_4$

Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau suivant :

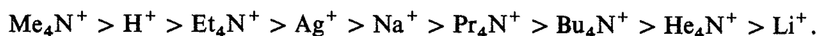
TABLEAU

*Valeurs expérimentales des conductivités équivalentes limites de quelques électrolytes monovalents*

| Sels | Dissociation | $\Lambda_0$ $\Omega^{-1}.cm^2.M^{-1}$ | Sels | Dissociation | $\Lambda_0$ $\Omega^{-1}.cm^2.M^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Me_4NClO_4$.. | dissocié | 9,60 | $Pr_4NBr$.. | dissocié | 7,50 |
| $Et_4NClO_4$... | » | 9,40 | $Bu_4NBr$.. | » | 7,00 |
| $Pr_4NClO_4$... | » | 8,25 | $Pe_4NBr$.. | » | 6,60 |
| $Bu_4NClO_4$.. | » | 7,75 | $He_4NBr$.. | » | 6,40 |
| $He_4NClO_4$.. | » | 7,25 | $Pr_4NI$.... | » | 8,25 |
| $LiClO_4$..... | » | 6,85 | $Bu_4NI$... | » | 7,55 |
| $NaClO_4$..... | » | 8,50 | $He_4NI$... | » | 6,85 |
| $AgClO_4$..... | » | 8,55 | $AgNO_3$.. | » | 8,60 |
| $HClO_4$...... | » | 9,45 | $Bu_4NCl$.. | » | 6,40 |

Ces résultats nous permettent de classer suivant leur mobilité décroissante les anions et les cations.

Pour les cations :



$$Me_4N^+ > H^+ > Et_4N^+ > Ag^+ > Na^+ > Pr_4N^+ > Bu_4N^+ > He_4N^+ > Li^+.$$

Pour les anions :



$$NO_3^- > ClO_4^- > I^- > Br^- > Cl^-.$$

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux déjà obtenus dans d'autres so vants organiques [(5), (6), (7)].

*En conclusion*, ces mesures nous ont permis de montrer que l'on peut disposer d'électrolytes totalement dissociés dans l'oxydipropionitrile et susceptibles notamment d'être utilisés comme sels de fond. Ce premier travail nous permet d'envisager l'étude des propriétés chimiques dans l'oxydipropionitrile au moyen des méthodes électrochimiques d'analyse.

(*) Séance du 7 avril 1975.

(1) R. M. Fuoss et Accacina, *Electrolytic Conductance*, Interscience publishers, New York, 1959.

(2) R. M. Fuoss et L. Onsager, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2581.

(3) M. Persin, *Thèse* 3e *cycle*, Montpellier, 1974.

(4) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd edition, Butterworths, London, 1959, p. 124.

(5) A. C. Harknes et H. M. Daggett, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1215.

(6) M. Della Monica, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 205.

(7) C. Moliton, *Thèse* 3e *cycle*, Poitiers, 1972.

*Laboratoire de Chimie analytique,*
*Université des Sciences et Techniques du Languedoc,*
*place Eugène-Bataillon,*
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la possibilité d'obtention d'un tamis moléculaire à partir d'un anthracite.* Note (*) de Mme **Monique Jozefczak-Ihler**, Mlle **Michèle François** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étant donné la nature même des anthracites qui sont des charbons fossiles dont la graphitation naturelle a été faiblement poursuivie, ces produits doivent être étudiés après un traitement généralement effectué à 1 000°C sous vide qui entraîne un blocage de l'ultramicroporosité. On peut toutefois éviter cet inconvénient en faisant subir à l'échantillon, avant pyrolyse, une gazéification par l'oxygène que nous appellerons « préoxydation ». Nous avons alors constaté sur l'anthracite du Donetz qu'une telle préoxydation orientait la texture vers des seuls ultramicropores et fournissait ainsi un produit dont les caractéristiques texturales se rapprochent de celles du tamis moléculaire 4 Å.

Les essais de caractérisation (analyses préliminaires et analyses élémentaires) effectués sur un anthracite du Donetz traité 3 h à 1 000°C sous un vide de $10^{-3}$ mm Hg, ont montré que ce dernier présentait des taux respectifs d'humidité, de cendres, de carbone et d'hydrogène de 0,2, 2,45, 98,5 et 0,6 %.

Rappelons que d'après la nature des anthracites qui sont des charbons fossiles dont la graphitation naturelle a été faiblement poussée, nous devons écarter l'étude du produit naturel brut, qui pourrait donner lieu à d'importants dégagements de gaz, notamment à de l'hydrogène. En effet, l'indice en matières volatiles d'un tel anthracite est de 4,3 % avant tout traitement. C'est pourquoi il est nécessaire d'opérer sur un produit pyrolysé à 1 000°C sous vide; on s'assure de l'efficacité d'un tel traitement par vérification de la teneur en hydrogène. H. Guérin ([1]) a en effet montré que la teneur en hydrogène (déduction faite de l'humidité) donne beaucoup mieux que l'indice en matières volatiles, une idée du degré de carbonisation. C'est ainsi que l'efficacité d'un traitement à 1 000°C se trouve confirmée par une faible valeur de 0,6 % de la teneur en hydrogène.

Nous avons alors soumis l'échantillon ainsi préparé à 1 000°C à des déterminations de texture par adsorption d'azote à 77 K, selon une méthode volumétrique statique ([2]). Les isothermes sont interprétées en utilisant l'équation B. E. T. modifiée ([3]). Dans les conditions opératoires adoptées, les résultats fournis par l'adsorption d'azote ne seraient pas représentatifs de la surface totale étudiée, mais seulement de la partie accessible aux molécules d'azote. En effet, à très basse température et dans le cas de pores très étroits, l'énergie d'activation est élevée et l'équilibre d'adsorption n'est pratiquement jamais atteint ([4]). Pour obtenir des résultats plus proches des valeurs réelles, il faut opérer à une température plus élevée et choisir un adsorbat dont les molécules soient assez petites. L'anhydride carbonique à 273 et 293 K convient en général pour l'étude de nombreux composés carbonés comme les lignites, par exemple ([5]). Les isothermes d'adsorption d'anhydride carbonique à 273 et 293 K sont alors interprétées par la théorie de Dubinin ([6]), dérivée elle-même de la théorie potentielle de Polanyi.

Ces déterminations de texture poreuse réalisées sur l'anthracite du Donetz pyrolysé à 1 000°C ont toutefois présenté certaines difficultés. C'est ainsi qu'il a été impossible de mettre en évidence une adsorption d'azote à 77 K et d'anhydride carbonique à 273 K. Les surfaces accessibles à l'anhydride carbonique à 293 K, de l'ordre de 20 à 30 $m^2.g^{-1}$, donc faibles, laissaient supposer l'existence d'une microporosité très partiellement accessible aux molécules d'anhydride carbonique et correspondant à des pores extrêmement

fins. En gazéifiant l'échantillon par l'oxygène jusqu'à 28 % d'usure, on obtient un accroissement de la surface accessible à l'azote à 77 K (81 $m^2.g^{-1}$). A partir de l'adsorption d'anhydride carbonique à 293 K, la répartition poreuse se traduit de la manière suivante : le volume des ultramicropores représente 2,5 % du volume total adsorbé, celui des micropores 48 % du volume total adsorbé et le volume des pores intermédiaires 49,5 % du volume total adsorbé.

Même gazéifié à 30 % par exemple, l'anthracite du Donetz présente encore une importante ultramicroporosité inaccessible. Nous savons que tout traitement thermique (notamment à 1 000°C) provoque un blocage de l'ultramicroporosité ([7]); c'est pourquoi nous avons pensé qu'une gazéification préalable par l'oxygène, que nous pourrons aussi appeler par la suite « préoxydation », éviterait tout blocage des ultramicropores. La préoxydation est alors opérée dans l'appareil classique utilisé pour l'étude de la gazéification par l'oxygène ([8]), à une température de 400°C jusqu'à un taux de 6,3 % d'usure qui correspond à la réactivité maximale. Mais comme nous ne pouvons envisager l'étude ultérieure d'un tel produit gazéifié, du fait des oxydes de surface fixés et de l'hydrogène qui pourrait éventuellement se dégager à partir d'une certaine température, nous procédons à une pyrolyse du produit, à 1 000°C, sous un vide de $10^{-6}$ mm Hg dans une thermobalance étanche « A.D.A.M.E.L. » type 59, modèle n° 2, appareil qui présente l'avantage de permettre de suivre en continu, grâce au thermogramme, le départ des matières volatiles en fonction du temps. Nous obtenons ainsi un échantillon préoxydé, puis pyrolysé que l'on soumet à des déterminations de texture, par adsorption d'azote à 77 K et d'anhydride carbonique à 273 et 293 K. Ces déterminations ont alors révélé que la texture poreuse était constituée d'ultramicropores. Cette particularité nous permet d'assimiler cet échantillon à un tamis moléculaire 4 Å dont la texture poreuse comporte exclusivement des ultramicropores (98,4 %) les volumes des micropores et des pores intermédiaires n'excédant pas 0,8 % du volume total adsorbé.

C'est ainsi que si l'on veut éviter tout blocage de l'ultramicroporosité de l'anthracite du Donetz par traitement à 1 000°C, qu'exige la nature même de l'échantillon, il suffit de préoxyder l'anthracite avant de le pyrolyser, ce qui a pour effet, non seulement de supprimer les conséquences du traitement 1 000°C sur la porosité, mais aussi d'orienter la texture vers des seuls ultramicropores en fournissant ainsi un produit dont les propriétés texturales se rapprocheraient de celles du tamis moléculaire 4 Å.

(*) Séance du 14 avril 1975.

([1]) H. Guérin et J. Masson, *Industrie chimique belge*, numéro spécial, 1967, p. 32-602.
([2]) Y. Grillet, *Thèse Doctorat d'État*, Paris-Orsay, 1969.
([3]) L. G. Joyner, E. B. Weinberger et G. W. Montgomery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2182.
([4]) M. Bastick, P. Chiche et J. Rappeneau, *Les Carbones*, 2, Masson, Paris, 1965, p. 42-54.
([5]) H. Guérin, T. Siemieniewska, Y. Grillet et M. François, *Carbon*, 8, 1970, p. 727.
([6]) M. M. Dubinin, *Chemistry and Physics of Carbon*, Edited by P. L. Walker Jr., 2, M. Dekker, New York, 1966, p. 54.
([7]) P. Chiche, *Les Carbones*, 2, Masson, 1965, p. 181.
([8]) P. Rebaudières, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris-Orsay, 1965.

*Faculté des Sciences,*
*Laboratoire de Chimie*
*des Gaz et des Combustibles,*
Bât. 414,
91000 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude chiro-optique de cétones β-γ insaturées.*
Note (*) de MM. **Bernard Calas**, **Jean-Marc Fabre** et **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons tenté ici d'interpréter l'allure du dichroïsme circulaire présenté par quelques cétones β—γ insaturées.

Les cétones β-γ insaturées présentent en ultraviolet aux environs de 290 nm, une bande d'absorption anormalement intense attribuable à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle. Ce phénomène connu sous le nom d'homo-conjugaison serait dû à une interaction dont le mécanisme est mal connu entre les groupements phényle et carbonyle [(1) à (6)]. Dans le cas des cétones β-γ insaturées optiquement actives l'existence d'une telle interaction se traduit par un incrément considérable de l'activité. Moscowitz et coll. (7) considèrent l'enchaînement cétonique β-γ insaturé comme un chromophore naturellement dissymétrique. Ces auteurs admettent qu'il existe dans les α-phénylcétones un certain nombre de conformères hautement privilégiés dans lesquels l'interaction phényle-carbonyle est maximale. Ce sont ces structures qui participent seules de manières efficace à l'activité optique.

Pour chaque énantiomère R et S il y a deux conformations en équilibre A et B (*fig.* 1).

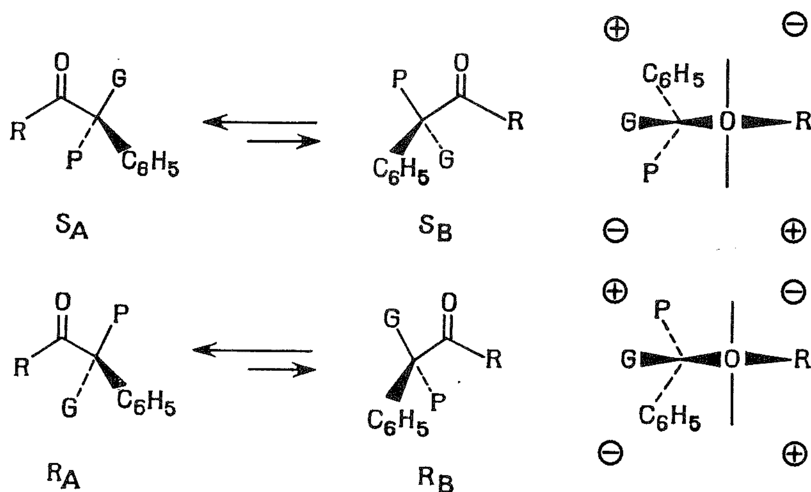
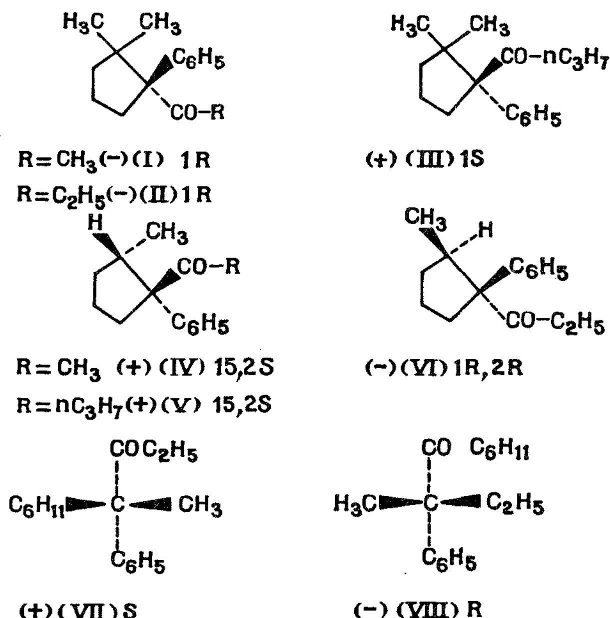



Fig. 1

Dans $S_A$ c'est le groupe peu encombrant P du carbone asymétrique qui occupe la position stériquement défavorisée. En effet, des interactions non liantes prennent naissance entre P l'hydrogène en ortho du phényle et le groupement R. Par contre dans $S_B$ c'est le groupement volumineux G qui occupe cette position stériquement défavorisée. A l'équi-

libre $S_A$ doit donc prédominer. De la même manière $R_B$ doit être prépondérant car P y occupe le site défavorisé. L'application à ces conformations préférentielles de la règle des quadrants reportée sur la figure 1 ([8]) permet de rendre compte sans ambiguïté du signe de l'effet Cotton présenté par ce type de composé.

A l'aide de ces concepts nous avons tenté de rationnaliser les propriétés chiro-optiques des cétones (I) à (VIII). Ces produits ont été récemment synthétisés dans notre laboratoire et leurs configurations déterminées par voie chimique ([9]).



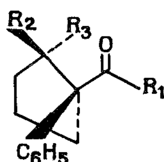

Ces cétones présentent en ultraviolet une exaltation de la transition $n \rightarrow \pi^*$ ce qui indique bien l'existence d'une interaction importante entre le phényle et le carbonyle (tableau).

TABLEAU

*Spectres ultraviolets et amplitude moléculaire* (A) *des courbes de dispersion optique rotatoire des cétones* (I) *à* (VIII).

| Cétones | $\lambda_{max}$ (nm) | $\varepsilon_{max}$ | A* |
|---|---|---|---|
| I | 296 | 224 | −129 |
| II | 295 | 193 | −106 |
| III | 297 | 190 | + 52 |
| IV | 297 | 226 | +593 |
| V | 295 | 270 | +483 |
| VI | 295 | 248 | −295 |
| VII | 295 | 115 | + 45 |
| VIII | 300 | 186 | −135 |

La conformation préférentielle adoptée par les composés (I), (II), (VI) et (VIII) est celle reportée sur la figure 2.



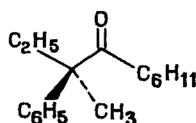
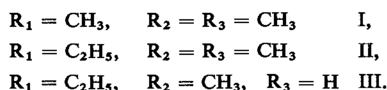
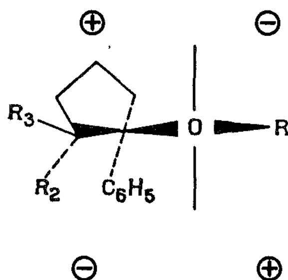




Fig. 2



| | | | |
|---|---|---|---|
| $R_1 = CH_3$, | $R_2 = R_3 = CH_3$ | | I, |
| $R_1 = C_2H_5$, | $R_2 = R_3 = CH_3$ | | II, |
| $R_1 = C_2H_5$, | $R_2 = CH_3$, | $R_3 = H$ | III. |

L'application de la règle des quadrants à ce conformère permet de rendre compte du signe négatif de l'effet Cotton (tableau, *fig.* 3).



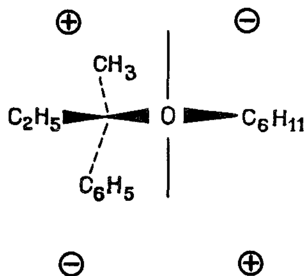
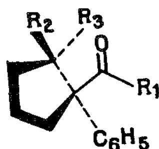




Fig. 3

De même (III), (IV), (V) et (VII) se trouvent être sous la forme décrite sur la figure 4.



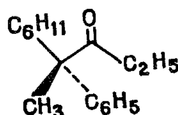
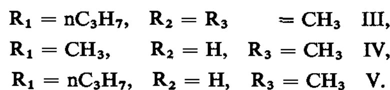




Fig. 4



| | | | |
|---|---|---|---|
| $R_1 = nC_3H_7$, | $R_2 = R_3$ | $= CH_3$ | III, |
| $R_1 = CH_3$, | $R_2 = H$, | $R_3 = CH_3$ | IV, |
| $R_1 = nC_3H_7$, | $R_2 = H$, | $R_3 = CH_3$ | V. |

Ici encore l'application de la règle des quadrants permet de relier la chiralité au signe positif de l'effet Cotton.

(*) Séance du 10 mars 1975.

([1]) R. C. COOKSON et J. HUDECK, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 429.

([2]) D. E. BAYS, R. C. COOKSON et S. MCKENZIE, *J. Chem. Soc.*, série B, 1967, p. 215.

([3]) D. E. BAYS et R. C. COOKSON, *J. Chem. Soc.*, série B, 1967, p. 226.

([4]) R. C. COOKSON et N. S. WARIYAR, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2302.

([5]) S. MCKENZIE, S. F. MARSOCCI et H. C. LAMPE, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3328.

([6]) LABHART et WAGNIÈRE, *Helv. Chim. Acta.*, 42, 1959, p. 2219.

([7]) A. MOSCOWITZ, K. MISLOW, M. A. W. GLASS et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1045.

([8]) G. BARTH, W. VOELTER, H. S. MOSHER, E. BUNNENBERG et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 875.

([9]) J. M. FABRE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

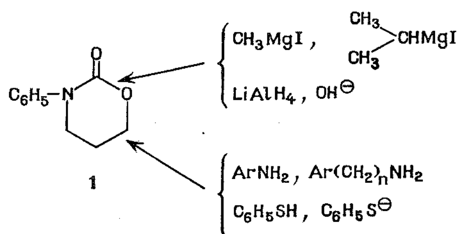
*Laboratoire de Chimie structurale organique,*
*Université des Sciences et Techniques*
*du Languedoc,*
*place Eugène-Bataillon,*
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Réaction d'ouverture du cycle de la phényl-*3 *tétrahydrooxazin-*1.3 *one* 2. Note (*) de M[lle] **Le Thi Nhut Hoa**, MM. **Chu Pham Ngoc Son**, **Le Khac Huy** et **Nguyen Huu Tinh**, présentée par M. Henri Normant.

La phényl-3 tétrahydrooxazin-1.3 one-2 comporte deux sites d'attaque pour les agents nucléophiles. En général les réactifs relativement mous attaquent le groupement méthylène adjacent à l'oxygène, alors que les nucléophiles plus durs réagissent de préférence sur le groupement carbonyle de l'uréthanne cyclique.

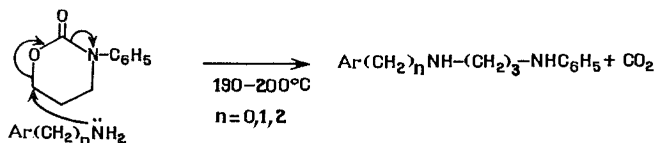
Dans une Note antérieure ([1]), nous avons indiqué que les amines aliphatiques primaires réagissent avec la tétrahydrooxazin-1.3 one-2 sur le groupement carbonyle avec formation d'hydroxyurées. En revanche les amines aromatiques primaires attaquent le groupement méthylène adjacent à l'oxygène avec décarboxylation et production des (N-arylamino)-3 amino-1 propanes.

Nous avons étudié ici les réactions d'ouverture du cycle de la phényl-3 tétrahydrooxazin-1.3 one-2 (**1**) par divers réactifs nucléophiles et formulé une règle générale de leur mode d'attaque sur l'uréthane cyclique **1**. Le schéma suivant indique les sites d'attaque des agents nucléophiles sur **1** :

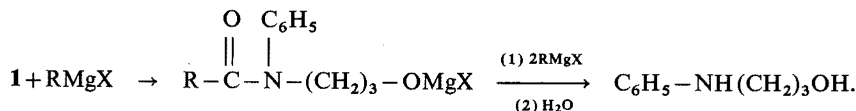



Nos résultats expérimentaux sont résumés dans les tableaux I et II.

Les amines aliphatiques et aromatiques primaires, le thiophénol et le thiophénate de sodium attaquent **1** sur le groupement méthylène avec décarboxylation :




En revanche les réactifs de Grignard attaquent le groupement carbonyle avec rupture de la liaison C–O :



$$1 + RMgX \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_3-OMgX \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ 2RMgX} C_6H_5-NH(CH_2)_3OH.$$

TABLEAU I

*Réaction des nucléophiles sur* **1**

| Réactifs nucléophiles (mmoles) | **1** (mmoles) | Température de réaction (°C) | Temps de réaction (h) | Produits obtenus | | Rdt (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5NH_2$ (60)..... | 20 | 190-195 | 24 | $C_6H_5NH-(CH_2)_3-NHC_6H_5$<br>$CO_2$ | **2** | 54 ([a])<br>64 |
| $C_6H_5CH_2NH_2$ (90). | 30 | 195-200 | 9,5 | $C_6H_5CH_2NH-(CH_2)_3-NHC_6H_5$<br>$CO_2$ | **3** | 67([a])<br>82 |
| $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ (90)............. | 30 | 195-200 | 6,5 | $C_6H_5CH_2CH_2NH-(CH_2)_3-NHC_6H_5$<br>$CO_2$ | **4** | 62 ([a])<br>79 |
| $C_6H_5SH$ (60)....... | 30 | 185-195 | 14 | $C_6H_5S-(CH_2)_3-NHC_6H_5$<br>$CO_2$ | **5** | 79 ([a])<br>88 |
| $C_6H_5SNa$ (50)...... | 30 (solvant EtOH) | 80 | 12 | $C_6H_5S-(CH_2)_3-NHC_6H_5$ | **5** | 64 ([a]) |
| $CH_3MgI$ (150)...... | 40 (solvant THF) | 35 | 6 | $C_6H_5NH-(CH_2)_3-OH$ | **6** | 55 ([a]) |
| $(CH_3)_2CHMg-Cl$ (100)............ | 36 (solvant THF) | 35 | 6 | $(CH_3)_2CH-C(=O)-N(C_6H_5)-(CH_2)_3OH$ | **7** | 75 ([b]) |
| $LiAlH_4$ (33)........ | 33 (solvant THF) | 66 | 12 | $C_6H_5-N(CH_3)-(CH_2)_3-OH$ | **8** | 62,5 ([a]) |
| KOH (45).......... | 30 (solvant EtOH) | 80 | 10 | $C_6H_5NHCH_2CH_2CH_2OH$ | **6** | 74 ([a]) |

([a]) Rendement obtenu par distillation sous vide.
([b]) par recristallisation dans le mélange éther-hexane, F 74-75°C.

TABLEAU II

*Caractéristiques infrarouge et RMN de quelques composés significatifs*

| Composé | Infrarouge ($cm^{-1}$) | RMN dans $CDCl_3$ ($\delta.10^{-6}$) |
|---|---|---|
| **3**.......... | ν (NH) : 3 410 | 1,7 (*m*, 2 H); 2,7 (*t*, 2 H); 3,13 (*t*, 2 H) 3,77 (*s*, 2 H); 2,59 (*s* large, 2 H); 6,5-7,5 (*m*, 10 H aromatiques) |
| **5**.......... | ν (NH) : 3 410 | 1,9 (*m*, 2 H); 3 (*t*, 2 H); 3,25 (*t*, 2 H) 3,62 (*s*, 1 H); 6,5-7,5 (*m*, 10 H aromatiques) |
| **7**.......... | ν (OH) : 3 400; δ (OH) : 1 050<br>ν (C = 0) : 1 620 | 1,06 (*d*, 6 H); 2,48 (*m*, 1 H); 1,68 (*m*, 2 H); 3,65 (*m*, 2 H); 3,88 (*t*, 2 H); 4,23 (*t*, 1 H, OH) 7-7,5 (*m*, 5 H aromatiques) |
| **8**.......... | ν (OH) : 3 450; δ (OH) : 1 050 | 1,75 (*m*, 2 H); 2,84 (*s*, 3 H); 3,38 (*t*, 2 H) 3,6 (*t*, 2 H); 6,5-7,5 (*m*, 5 H aromatiques) |

Avec l'iodure de méthymagnésium, la réaction continue et donne finalement l'anilino-3 propanol-1 (**6**), alors qu'avec le chlorure d'isopropylmagnésium, elle s'arrête au stade de l'amide.

De même l'hydrure de lithium et d'aluminium réagit avec **1** sur le groupement carbonyle et fournit par plusieurs réductions successives la N-méthyl N-(hydroxy-3 propyl) aniline **8**.

La différence de comportement de **1** et de la tétrahydrooxazin-1.3 one-2 à l'égard des amines aliphatiques et aromatiques ne peut pas être convenablement interprétée par l'effet stérique du groupement N-phényle, car même le chlorure d'isopropylmagnésium peut attaquer **1** sur le groupement carbonyle. Ce n'est qu'après la formation de l'amide **7** que l'encombrement stérique se fait sentir, empêchant ainsi une deuxième attaque du réactif de Grignard sur **7**.

Nos résultats expérimentaux peuvent être mieux interprétés sur la base de la théorie récente des réactions sous contrôle de charge et sous contrôle frontalier entre acides et bases au sens de Pearson [(2) à (7)].

Le carbone du groupement $>C=O$ étant en effet relativement plus dur que celui de $-CH_2-$ [(3), (4), (5), (7)], il est raisonnable que les bases molles ($C_6H_5SH$, $C_6H_5SNa$) et moyennement molles ($ArNH_2$) attaquent **1** sur le centre plus mou en donnant alors des réactions sous contrôle frontalier.

Par contre les bases relativement plus dures telles que l'hydroxyde de potassium, les réactifs de Grignard, l'hydrure de lithium et d'aluminium provoquent des réactions sous contrôle de charge sur le groupement carbonyle.

Il nous reste à expliquer pourquoi les amines aliphatiques primaires réagissent sur le groupement carbonyle de la tétrahydrooxazin-1.3 one-2, alors qu'elles attaquent de préférence le groupement méthylène de **1**. La conjugaison supplémentaire du groupement phényle dans **1** doit abaisser l'énergie de l'orbitale BV du système, rendant ainsi le carbone de $>C=O$ moins dur et défavorisant donc l'attaque de l'amine aliphatique à cet endroit.

Il apparaît en conclusion que la théorie de Klopman permet de faire des prévisions raisonnablement correctes de la réactivité chimique de la tétrahydrooxazin-1.3 one-2 et de son dérivé N-phénylé. Des calculs théoriques basés sur la méthode de Hückel généralisée vont être effectués dans l'espoir d'obtenir des conclusions plus précises (8).

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) LE THI NHUT HOA, C. P. NGOC SON, N. H. TINH et H. C. BEACHELL, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 139.
(2) G. KLOPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 223.
(3) G. KLOPMAN, *Chemical Reactivity and Reaction paths*, John Wiley, New York, 1974, p. 55-109.
(4) J. SEYDEN-PENNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3871.
(5) O. EISENSTEIN, J.-M. LEFOUR, C. MINOT, NGUYEN TRONG ANH et G. SOUSSAN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1310.
(6) B. DESCHAMPS, NGUYEN TRONG ANH et J. SEYDEN-PENNE, *Tetrahedron Letters*, 1973, p, 527.
(7) NGUYEN TRONG ANH, *Actualités chimiques*, 1974, p. 9.
(8) M. Nguyen Trong Anh, du laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences d'Orsay, nous a apporté ses commentaires.

*Département de Chimie physique organique,*
*Faculté des Sciences,*
P. B. A-2 *Saïgon,*
*Viet Nam Sud.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nucléosides partiellement acylés. Détermination des structures à l'aide des céto-nucléosides* α, β-*insaturés obtenus par oxydation directe.* Note (*) de

M. **Michel Bessodes**, M^me **Marie-José Arvor-Egron**, MM. **Abraham Ollapally** et **Kostas Antonakis**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Une nouvelle méthode de détermination des structures des nucléosides d'hexoses partiellement acylés est décrite. Cette méthode illustre l'importance chimique des céto-nucléosides insaturés dont les premiers exemples ont été récemment rapportés.

L'acylation sélective des glucides et des nucléosides revêt une grande importance non seulement par l'intérêt théorique qu'elle présente en relation avec la différence de réactivité des hydroxyles, mais également parce qu'elle conduit à d'importants intermédiaires synthétiques.

Outre les difficultés d'obtention des nucléosides partiellement acylés, la détermination des structures (position des acétyles et des benzoyles sur la chaîne glucidique) constitue un problème souvent difficile à résoudre.

En ce qui concerne la synthèse, les méthodes classiques faisant intervenir les acides perchlorique ou sulfurique donnent généralement des résultats médiocres dans le cas des nucléosides en raison notamment de l'élimination de la base azotée dans les conditions réactionnelles.

Nous venons d'obtenir des hexosyl purines di-acétylées et di-benzoylées pures en adaptant à des désoxy-6′ hexosyl purines des méthodes récemment utilisées pour quelques cas de glucides complexes [(1), (2)]. Ainsi avec le chlorure de benzoyle et à $-20$°C seule la 7 (di-O-benzoyl-2′.3′-désoxy-6′-β-L-galactopyrannosyl) théophylline (II) a été formée et pu être aisément isolée, tandis que pour l'acétylation de ce même nucléoside (I) on a dû utiliser l'anhydride acétique en présence de 0.06 équivalents de complexe éthéré de trifluorure de bore. La 7 (di-O-acétyl-3′.4′ désoxy-6′-β-L-galactopyrannosyl) théophylline (III) a pu être isolée après séparation chromatographique sur plaque de gel de silice.

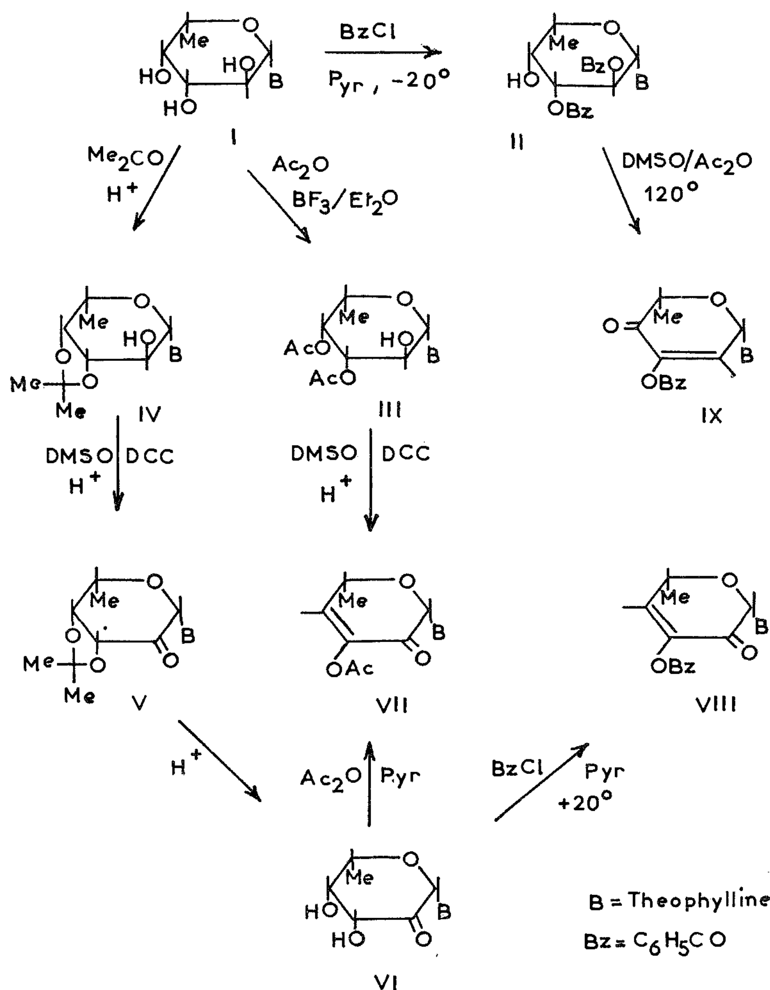
En ce qui concerne la détermination des structures, si l'utilisation de la RMN peut, dans le cas des diacétates non contaminés par des mono et des tri-acétates, contribuer à cette détermination par l'étude de la distribution des acétyles, pour les dibenzoates cette étude devient souvent problématique en raison de la multiplicité des signaux.

Nous proposons dans cette Note une nouvelle méthode de détermination des structures basée sur l'oxydation de ces hexosyl-purines partiellement acylées. On aboutit ainsi aux

Tableau

| | F | $[\alpha]_D^{20}$ | 275 nm | H vinylique ($10^{-6}$) |
|---|---|---|---|---|
| II.......... | 138-143 | −80 | 8 000 | – |
| III.......... | 120-123 | −20 | 9 000 | – |
| VII......... | 172-174 | +80 | 7 500 | 6,8 |
| VIII........ | 156 | −78 | 5 000 | 6,2 |
| IX.......... | 176-178 | −30 | 12 000 | 7,2 |

céto-nucléosides α, β-insaturés dont on a rapporté la synthèse des premiers représentants récemment (3) par une autre voie. Cette voie consiste à réaliser l'oxydation du nucléoside protégé et, après élimination du groupe protecteur effectuer une acylation sur le céto-nucléoside ainsi obtenu. La structure des céto-nucléosides insaturés ainsi préparés est




connue sans ambiguïté et on pourra, en les comparant avec ceux obtenus par oxydation des nucléosides partiellement acylés, déduire la structure de ces derniers.

Ces deux voies de synthèse parallèles sont illustrées dans la figure ci-dessus, et les caractéristiques des nouveaux composés sont portées sur le tableau ci-avant.

Mais également, ce qui souligne encore l'intérêt de cette nouvelle approche, c'est que la seule étude du spectre RMN du céto-nucléoside insaturé peut nous renseigner sur la position qu'occupait l'hydroxyle libre, donc sur celle de deux groupes acyle avant oxydation.

Plus précisément c'est l'étude du déplacement chimique du proton vinylique qui permet de le situer facilement par rapport au carbone anomérique. Ainsi, comme on pourrait s'y attendre, le proton situé en 2′ résonne dans des champs plus faibles que celui situé en 4′ ($7{,}2.10^{-6}$ dans le cas du composé IX et $6{,}2.10^{-6}$ pour le nucléoside VIII). Des déplacements analogues ont été constatés pour les protons vinyliques de tous les céto-nucléosides insaturés synthétisés au laboratoire.

La position de ce proton étant déterminée, celle du groupement cétonique et par conséquent celle de l'hydroxyle libre sur le nucléoside partiellement acylé, peut être déduite sans ambiguïté.

Étant donné la stabilité et la préparation facile des céto-nucléosides insaturés ([3]), cette méthode pourra être largement appliquée dans tous les cas des nucléosides d'hexoses partiellement acylés ([4]).

(*) Séance du 21 avril 1975.

([1]) T. Nakagawa et T. Takamato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1970, p. 192.

([2]) Y. Kondo, K. Miyahara et N. Kashimura, *Canad. J. Chem.*, 51, 1973, p. 3272.

([3]) K. Antonakis et M.-J. Arvor-Egron, *Carbohyd. Res.*, 27, 1973, p. 468; K. Antonakis et M. Bessodes, *Carbohyd. Res.*, 30, 1973, p. 192.

([4]) Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'OTAN.

M. B., M.-J. A.-E. et K. A. :

*Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer du C. N. R. S.,*
94800 *Villejuif;*

A. O. :

*Florida A and M University,*
*Department of Chemistry,*
*Tallahassee, Floride, USA.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observation simultanée par résonance magnétique protonique de deux spectres pour l'éthanol liquide.* Note (*) de M. **Eberhard Bengsch**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons observé sous certaines conditions expérimentales un spectre de RMN-$^1$H de l'éthanol qui pourrait être interprété comme la superposition de deux contributions spectrales se distinguant par la présence ou l'absence du couplage $J_{HCOH}$.

INTRODUCTION. — Il a été reconnu dès les débuts de la résonance magnétique nucléaire à haute résolution que les spectres des alcools aliphatiques simples dépendent de la température et spécialement de la pureté de l'échantillon [(1), (2)]. L'éthanol en particulier peut présenter deux spectres différents [(3), (4), (5)] dont nous rappelons la décomposition

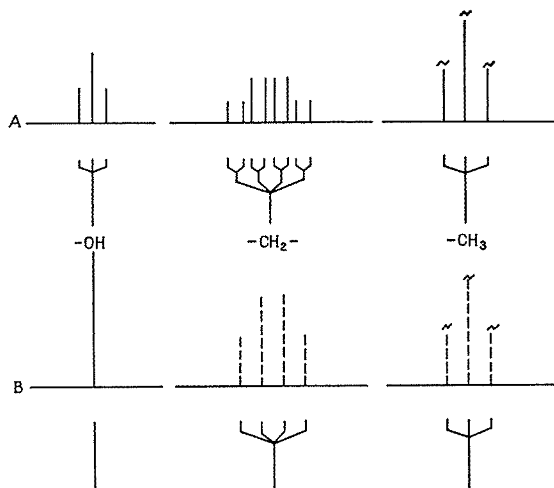



Fig. 1.

(A) Spectre $^1$H RMN de l'éthanol pur : structure fine avec les couplages $J_{HCOH}$ (4,5 Hz) et $J_{HCCH}$ (6,9 Hz).

(B) Spectre $^1$H RMN de l'éthanol contenant des impuretés ioniques : structure fine sans couplage $J_{HCOH}$.

spectrale au premier ordre dans la figure 1. Pour des échantillons purifiés, le signal hydroxylique est un triplet d'intensité relative 1 : 2 : 1, le signal méthylénique est un octuplet (spectre A). Par contre, en présence d'impuretés ioniques dans l'éthanol, l'échange accéléré des protons hydroxyliques rend inobservable le couplage $J_{HCOH}$. On obtient alors un singulet pour le signal hydroxylique et un quadruplet pour le signal méthylénique (spectre B, *fig.* 1). Les effets des cinétiques d'échange des protons hydroxyliques sur la forme des signaux RMN observés ont été discutés à plusieurs reprises [(4) à (8)].

SPECTRES RMN DE L'ÉTHANOL NON DILUÉ. — Au cours de nos travaux sur les isomères deutériés de l'éthanol $C_2H_{5-n}D_nOH$ [(9), (10)], nous avons enregistré de nombreux spectres témoins de l'éthanol non marqué. Généralement, nous observons soit le spectre A

[[11] à [15]], soit le spectre B, classiques, soit encore un spectre intermédiaire présentant des signaux élargis par échange [[4], [5]]. Cependant, pour quelques échantillons, nous avons obtenu des spectres correspondant à la présence simultanée des formes A et B. Chaque signal est bien résolu, ce qui permet de conclure à l'absence d'échanges rapides entre ces deux formes.

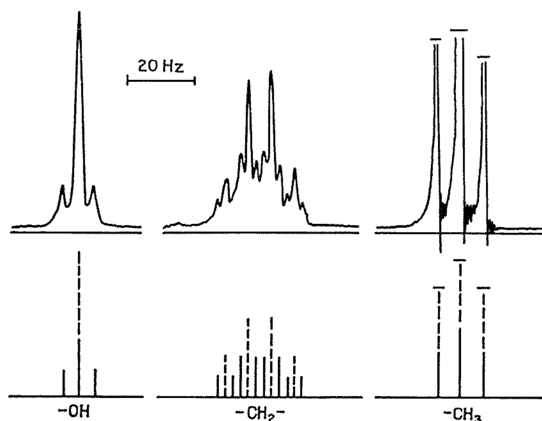



Fig. 2. — Observation simultanée de deux spectres protoniques de l'éthanol :
——— Spectre A faisant intervenir le couplage HCOH.
- - - - - Spectre B sans intervention du couplage HCOH.

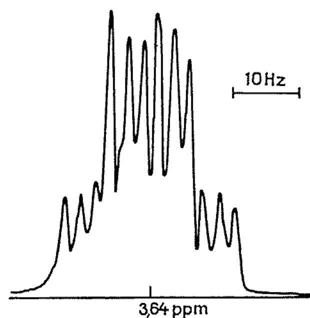



Fig. 3. — Détail des signaux méthyléniques pour un autre échantillon. On reconnaît deux raies distinctes qui sont à attribuer à un octuplet (A) et à un quadruplet (B).

La figure 2 reproduit le spectre d'un tel échantillon et l'attribution des raies correspondant aux spectres A et B. La raie centrale très intense du signal OH est particulièrement sensible et caractéristique du phénomène. La figure 3 présente l'ensemble des deux signaux méthyléniques, obtenu pour un autre échantillon. L'importance relative des deux sortes de signaux évoluait au cours du temps.

Tous les spectres ont été enregistrés à 60 MHz (spectromètre « Varian » A-60), en utilisantsans traitement un éthanol commercial de haute pureté (« Merck », Darmstadt) qui contenait probablement des traces d'eau, non décelables dans le spectre.

DISCUSSION. — Parmi les spectres déjà publiés de l'éthanol pur, quelques-uns montrent une augmentation de la hauteur de la raie centrale du triplet OH [(4), (16), (17)]. Cet accroissement limité a été interprété par Arnold (4) comme un effet de la durée des états de spins des protons méthyléniques. Cependant, une telle explication ne peut convenir en raison de l'importance de l'effet présenté dans notre figure 2.

Il serait possible d'interpréter ce phénomène en admettant la persistance dans l'éthanol liquide d'oligomères à chaîne ouverte ou cyclique en équilibre avec le monomère [(18), (19), (20)], ou en considérant l'intervention de traces d'eau qui permettraient plusieurs modes d'association (21). L'absence de données sur la durée de vie de tels états associés dans le milieu étudié ne permet pas de mettre à l'épreuve la validité de ces hypothèses. A celles-ci s'oppose d'ailleurs le fait que les signaux hydroxyliques ont une position identique dans les spectres A et B, alors que l'état d'association devrait entraîner un déplacement chimique appréciable.

Le phénomène observé pourrait également résulter d'inhomogénéités du milieu, soit dues à des fluctuations au sein du liquide autour d'une composition critique, soit liées à l'état de la surface de la paroi du tube. L'influence de la surface du verre sur la qualité des signaux RMN semble démontrée : nous avons en effet observé que les spectres du type A les mieux résolus peuvent être obtenus dans des tubes traités à l'acide et rincés abondamment, la porosité superficielle du verre étant alors accrue (22).

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) J. T. ARNOLD et M. E. PACKARD, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1608.
(2) E. L. HAHN et D. E. MAXWELL, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1070.
(3) I. WEINBERG et J. R. ZIMMERMAN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 748.
(4) J. T. ARNOLD, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 136.
(5) Z. LUZ, D. GILL et S. MEIBOOM, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1540.
(6) C. S. JOHNSON Jr., *Adv. Magn. Res.*, 1, 1965, p. 33.
(7) J. HEIDBERG dans H. HARTMANN (Edit.) *Chemische Elementarprozesse*, Springer-Verlag, Berlin, 1968, p. 357.
(8) Y. ARATA, T. FUKUMI et S. FUJIWARA, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 859.
(9) E. BENGSCH, M. CORVAL et M. DELAUMENY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1788.
(10) E. BENGSCH, M. CORVAL et G. L. MARTIN, *Organic Magn. Res.*, 6, 1974, p. 195.
(11) J. C. DAVIS, K. S. PIZER et C. N. RAO, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1744.
(12) W. L. CHANDLER et R. H. DINIUS, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 1596.
(13) C. P. RADER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3248.
(14) J.-L. PIERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3116.
(15) O. L. CHAPMAN et R. W. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.
(16) B. ČERNICKI, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 69, 1965, p. 57.
(17) H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, 1970, p. 515.
(18) J. C. DAVIS Jr et K. K. DEB, *Adv. Magn. Res.*, 4, 1970, p. 241.
(19) A. N. FLETCHER, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 2562.
(20) E. KLUK et H. KLUK, *Act. Phys. Pol.*, A 43, 1973, p. 271.
(21) M. AGENO et P. L. INDOVINA, *Proc. Ntl. Acad. Sci.*, 57, 1967, p. 1158.
(22) L. HOLLAND, *The Properties of Glass Surfaces*, Chapman and Hall, London 1964.

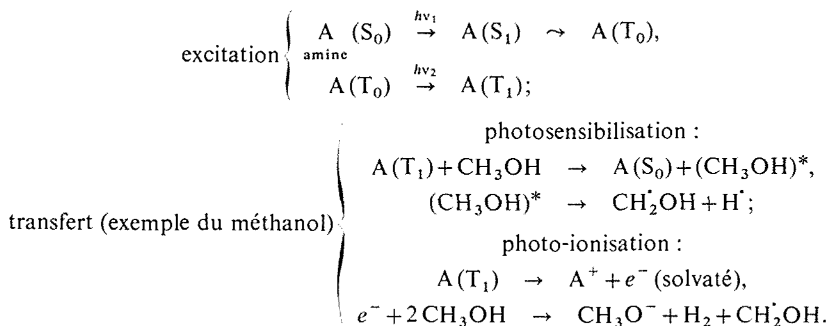
*C. N. R. S.,*
*Équipe de Recherche de Physico-chimie isotopique,*
*Laboratoire de Chimie physique,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

SPECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de radicaux de type cyclohexadiényle par photolyse sensibilisée par la triphénylamine de solutions méthanoliques d'hydrocarbures aromatiques : Étude par Résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de

MM. **Pascal Devolder** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Georges Champetier.

Lors d'une étude par Résonance paramagnétique électronique (RPE) des réactions de l'azote moléculaire « triplet » sur le benzène et quelques uns de ses dérivés, les spectres peu résolus observés ont été attribués à des radicaux de type cyclohexadiényle ([7]). Des radicaux de même type, dont quelques uns sont nouveaux, sont observés sous meilleure résolution par photolyse sensibilisée par amine aromatique de solutions d'hydrocarbures aromatiques dans le méthanol.

Depuis les premières expériences de V. V. Voevodskii ([1]) et A. N. Terenin ([2]), dès 1962, la photochimie sensibilisée a fait l'objet d'un grand nombre de travaux; le mécanisme généralement admis [([3]), ([5])] suppose l'absorption successive de deux quanta par le sensibilisateur suivie par un transfert d'énergie vers le solvant qui subit alors une décomposition. Dans le cas particulier des amines aromatiques, le schéma réactionnel se complique puisque l'absorption du second quanta permet également l'ionisation de l'amine [par exemple : ([3]), ([4])],



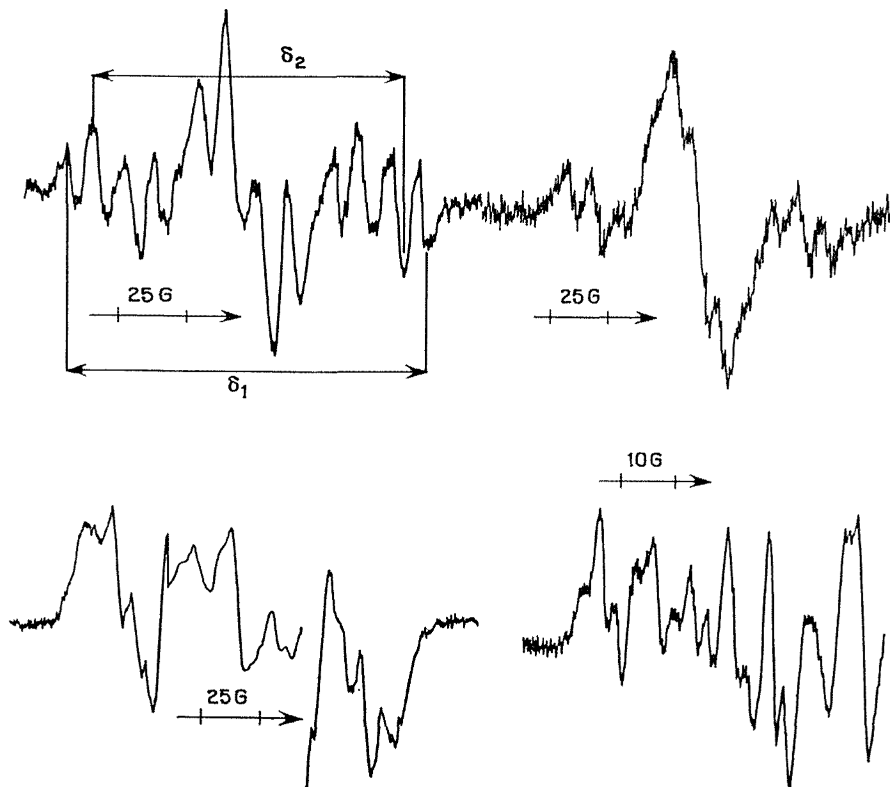

Bien qu'ils ne soient pas piégés dans les matrices vitreuses neutres, les atomes d'hydrogène peuvent être mis en évidence par leur addition sur les doubles liaisons, par exemple celles du benzène : on obtient alors le radical cyclohexadiényle $C_6H_7^{\cdot}$ ([6]).

Au cours d'une étude par Résonance paramagnétique électronique (RPE) des réactions de l'azote « triplet » avec le benzène et quelques-uns de ses dérivés monosubstitués ([7]), les spectres obtenus ont été attribués à des radicaux de type cyclohexadiényle. Cependant, les spectres RPE observés dans ce cas sont peu résolus et d'autres radicaux accompagnent les radicaux de type cyclohexadiényle.

Dans le but de préciser les caractéristiques spectroscopiques de ces radicaux cyclohexadiényle, nous avons choisi la photolyse sensibilisée du méthanol comme source d'atomes d'hydrogène. Cette méthode doit également permettre de comparer les processus de transfert d'énergie lorsqu'on remplace la molécule d'azote dans son état triplet $^3\Sigma u^+$ par celle de l'amine dans son état triplet $T_1$.

1. ANALYSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Résultats expérimentaux et interprétations sont consignés dans le tableau. Les notations, explicitées sur la figure dans le cas du radical cyclohexadiényle, sont définies comme suit :

— $\delta_1$ mesure l'écart entre les deux raies extrêmes du spectre : $\delta_1$ est donc égal à la somme des constantes de couplage augmentée de la largeur de raie $\sigma$, déterminée par




Spectres RPE observés :
- vers 110 K par photolyse dans $CH_3OH$ de $C_6H_6$ (haut, gauche) ou de $C_6H_5OH$ (haut, droite);
- vers 98 K par photolyse dans $CH_3OH$ de $C_6H_5CH_3$ (bas, gauche) ou dans $CD_3OD$ de $C_6H_6$ (bas, droite).

comparaison avec la référence ([8]). Cette égalité est vérifiée pour le radical $C_6H_7^{\bullet}$ en adoptant comme constantes de couplage la moyenne des résultats obtenus par Fessenden ([9]) et par Wood ([15]) :

$$\delta_1 = \Sigma\, a^{H} + \sigma = 126{,}7 + \sigma \simeq 129.$$

— $\delta_2$ représente l'écart entre les deux raies les plus intenses situées à chaque extrémité du spectre.

Pour les benzènes substitués, plusieurs sites d'addition sont possibles avec une nette prépondérance de l'addition en ortho ou para ([11]). Quelques additions en méta ([12]) ou sur le substituant ([13]) ont cependant été signalées. Comme les constantes de couplage $a_{CH}^{H}$

TABLEAU

*Constantes de couplage des radicaux identifiés*

| Soluté | solvant | $\delta_1$ | $\delta_2$ | $a^H_{CH_2}$ (± 2 G) | $a^H_{CH}$ (± 1 G) | Radical |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_6$ | $CH_3OH$ | 131 | 113 | 48 | $a_o=9$ $a_p=12$ $a_m=2,7$ (± 0,2) | |
| $C_6H_6$ | $CD_3OD$ | 129 | 110 | | $a_o=9,4$ $a_m=2,9$ (± 0,2) | |
| | | | | $a^H_{CHD}=48,5$ | 13,4 $a_m=2,9$ | |
| $C_6D_6$ | $CH_3OH$ | | | $a^H_{CHD}=48,5$ $a^D_{CHD}=8,6$ | | |
| $C_6H_5CH_3$ | " | 129 | 110 | 48 | $a_{o,p}=9,6$ $a_m=2,7$ (± 0,5) | |
| $C_6H_5CH(CH_3)_2$ | " | 131 | 113 | 48 | 9 | |
| $C_6H_5F$ | " | 215 | | $a^F_{CHF} \sim 130$ | | |
| | " | 168 | | $a^F_{CF} \sim 33$ | 10,5 | ou |
| $C_6H_5OH$ | " | 131 | | | | |
| | | 113 | 96 | 44 | 9,6 | ou |
| Hydroquinone | " | 110 | 89 | 41 | 11 | |
| Paraxylène | " | 144 | 130 | 48 | 8 | |
| $C_{10}H_8$ | " | | | 33,5 | 13,5 | |

sont toujours de l'ordre de 10 G, les valeurs de $\delta_1$ et $\delta_2$ doivent avoisiner respectivement 130 et 110 G pour une addition en méta ou 110 et 90 G dans le cas d'une addition en ortho ou para. Ces différences permettent d'affirmer en quelle position l'addition s'effectue de manière prépondérante.

Outre les radicaux cités dans le tableau, l'orthoxylène, le métaxylène, et le mésitylène donnent lieu à la formation de radicaux de type cyclohexadiényle dont les spectres sont trop peu résolus pour être interprétés.

Nos conclusions sont généralement en bon accord avec les résultats obtenus par ailleurs soit par irradiation X ou $\gamma$ [(10), (14)] soit par photolyse en matrice d'acide sulfurique concentré (15). Cependant, la valeur de $\delta_1 = 129$ G trouvée dans ce travail pour le toluène implique une addition en méta en désaccord avec les conclusions établies par ailleurs (10) : une addition en ortho conduirait en effet, en adoptant les valeurs de Wood et coll. (10), à une valeur de $\delta_1$ sensiblement plus élevée :

$$\delta_1 = 136,6+\sigma \simeq 140.$$

Une étude cinétique détaillée des signaux radicalaire et d'état triplet en fonction d'une part du temps d'autre part de l'intensité lumineuse est actuellement en cours.

2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MODE OPÉRATOIRE. — Nous avons surtout utilisé la triphénylamine (« Eastman ») en solution d'environ $5 10^{-3}$ $ML^{-1}$ dans le méthanol (« Merck » *pro analysi*) bien que diphénylamine (« Merck » *pro analysi*) ou carbazole (« Fluka » *purum*) conduisent au même résultat. Les hydrocarbures aromatiques étudiés, en solution d'environ 10 % en volume dans le méthanol, sont irradiés vers 98 K au moyen d'une lampe mercure haute pression « Philips » SP 500 filtrée par une épaisseur de 15 mm de « Pyrex » ($\lambda > 300$ nm) afin d'éviter la photolyse des radicaux du solvant : $\dot{C}H_2OH$ ([16]). On réchauffe ensuite lentement l'échantillon à 108 ~ 110 K afin d'éliminer la majeure partie des radicaux du solvant. Dans certains cas ($C_6H_6$, $C_6D_6$, $C_6H_5OH$) cette disparition est totale.

Le spectromètre RPE est du type « Varian » 4502.

(*) Séance du 17 mars 1975.

([1]) B. N. SHELIMOV, N. V. FOK et V. V. VOEVODSKII, *Dokl. Akad. Nauk*, 144, 1962, p. 483.

([2]) V. E. KHOLMOGOROV, E. V. BARANOV et AN TERENIN, *Dokl. Akad. Nauk*, 149, 1962, p. 221.

([3]) (*a*) A. TERENIN, V. RYLKOV et V. KHOLMOGOROV, *Photochem. Photobiol.*, 5, 1966, p. 543; (*b*) C. CHACHATY, D. SHOEMAKER et R. BESASSON, *Photochem. Photobiol.*, 12, 1970, p. 317.

([4]) (*a*) H. NEUBACHER et F. LENCI, *Photochem. Photobiol*, 17, 1973, p. 31; (*b*) Kh S. BAGDASARYAN, *Kinetics and Catalysis*, 8, 1967, p. 920.

([5]) S. SIEGEL et K. EISENTHAL, *J. Chem. Phys*, 42, 1964, p. 2494.

([6]) V. V. VOEVODSKII, *Ind. Chim. belge* 32, 1967, p. 42.

([7]) P. DEVOLDER, P. BOURLET et O. DESSAUX, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 65.

([8]) Y. S. LEBEDEV, V. V. VOEVODSKII et N. N. TIKHOMIROVA, *Atlas of Electron Spin Resonance Spectra*, Consultants Bureau, New York, 1964.

([9]) R. W. FESSENDEN et R. H. SHULER, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2147.

([10]) S. DI GREGORIO, M. B. YIM et D. E. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 8455.

([11]) D. CAMPBELL, M. C. R. SYMONS et G. S. P. VERMA, *J. Chem. Soc.*, A, 16, 1969, p. 2480.

([12]) V. D. SHATROV et coll., *Khim. Vys. Energ.*, 2, 1968, p. 413.

([13]) I. I. CHKEIDZE, V. I. TROFIMOV et A. T. KORITSKII, *Kinetica i Kataliz*, 8, 1967, p. 390.

([14]) (*a*) A. LEONE et W. S. KOSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 224; (*b*) *ibid.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 656.

([15]) N. M. VAZHIN, P. V. SCHASTNEV, G. M. ZHIDOMIROV, N. M. BUBNOW et V. V. VOEVODSKII, *Kinetika i Kataliz*, 7, 1966, p. 859.

([16]) C. CHACHATY, *Thèse*, Orsay, 1968.

*Laboratoire de Physicochimie des états excités et des radicaux libres,*
*Centre de Spectrochimie,*
*Université des Sciences et Techniques de Lille,*
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Le comportement chromatographique des organomercuriels* RHgCl. Note (*) de MM. **Albert Jennen**, **Arnaut Delafortrie** et **Marcel Docx**, présentée par M. Georges Champetier.

Lors de la chromatographie en couche mince des organomercuriels RHgCl dans le mélange cyclohexane : acétone : ammoniaque, il se produit une symétrisation partielle qui se manifeste par la formation de trois bandes sur les chromatogrammes. L'identification des composants se fait par comparaison des valeurs $R_f$, par spectrophotométrie des dithizonates et par spectrométrie de masse.

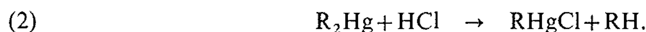
La séparation chromatographique des organomercuriels en couche mince a fait l'objet de plusieurs publications [(1), (5)]. R. Murakami et T. Yoshinaga utilisent le gel de silice 5 B à 7,5 % de NaCl et comme solvant le mélange cyclohexane : acétone : ammoniaque/60 : 40 : 1 (5). Nous avons repris l'étude de ces chercheurs et avons remarqué qu'une symétrisation des sels organomercuriques RHgCl ($R = CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$) se produit partiellement.



$$(1) \qquad 2\,RHgCl+2\,NH_3 \rightleftarrows R_2Hg+HgCl_2.(NH_3)_2$$

Ce phénomène se manifeste par l'apparition de trois bandes sur le chromatogramme : les composés symétriques $R_2Hg$ migrent dans la partie supérieure, les sels RHgCl migrent plus bas et le chlorure mercurique ne migre pas.

Comme révélateur nous avons utilisé la thiocétone de Michler ou la dithizone. Le chlorure mercurique et les sels organomercuriques RHgCl donnent lieu à une coloration rouge ou jaune [(4), (6)], tandis que les dérivés symétriques du type général $R_2Hg$ n'entrent pas en réaction et restent par conséquent incolores. Cependant ils peuvent être révélés après transformation en sels organomercuriques (7), par l'acide chlorhydrique gazeux.



$$(2) \qquad R_2Hg+HCl \rightarrow RHgCl+RH.$$

Les constituants des trois bandes ont été identifiés par comparaison des $R_f$ avec ceux de produits de référence, par les spectres d'absorption des complexes avec la dithizone et par spectrométrie de masse.

L'équilibre (1), conduisant à la formation de trois bandes s'établit au premier contact de l'éluant ascendant avec l'organomercuriel appliqué sur la couche mince.

Vu la faible concentration de l'ammoniaque, le déplacement de l'équilibre vers la droite est plus faible durant le développement.

Conditions expérimentales. — 1 ml d'une solution benzénique des chlorures de méthylmercure, d'éthylmercure et de phénylmercure, soit au total environ 10 μg Hg/ml, est appliqué sous forme de bande sur une plaque de gel de silice G à 7,5 % de NaCl (épaisseur de la couche 0,25 mm).

Après chromatographie dans le mélange cyclohexane : acétone : ammoniaque/60 : 40 : 1 l'aspersion d'une solution alcoolique de thiocétone de Michler fait apparaître deux bandes

rouges I et II. Ensuite la plaque est placée successivement pendant 10 mn dans une chambre remplie d'acide chlorhydrique gazeux et 1 mn dans une chambre remplie d'ammoniac gazeux et traitée au révélateur qui développe la bande supérieure III.

Dans chacune des bandes le dosage du mercure est effectué par absorption atomique après réduction de mercure organique ou minéral par le borohydrure de sodium, comme décrit dans la Note précédente ([8]).

Tableau I

*Valeurs $R_f$ et pourcentages du mercure des différentes bandes sur les chromatogrammes*

| | Substances | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_3HgCl$ | | $C_2H_5HgCl$ | | $C_6H_5HgCl$ | |
| Bande | $R_f$ | (%) | $R_f$ | (%) | $R_f$ | (%) |
| III .......... | 0,77 | 3 | 0,82 | 2 | 0,85 | 5,1 |
| II ........... | 0,20 | 69 | 0,40 | 70 | 0,33 | 71 |
| I ........... | 0,00 | 4 | 0,00 | 4 | 0,00 | 4 |

D'après dosage, la quantité de mercure total se trouvant sur la plaque (trois bandes et deux zones intermédiaires) correspond à au moins 90 % de celle mise en œuvre.

Le complexe $HgCl_2 . (NH_3)_2$ a été préparé en faisant passer un courant d'ammoniac dans une solution benzénique de chlorure mercurique. Il se forme un précipité blanc, que l'on essore. En chauffant, le précipité fond et se sublime sous forme de chlorure mercurique avec dégagement d'ammoniac, $R_f = 0,00$.

Essais complémentaires. — Ces expériences ont été répétées en modifiant la concentration des organomercuriels (200-300 µ g Hg/ml) et l'épaisseur de la couche (0,5 mm). L'aspersion d'une solution de dithizone (HDz) à 0,1 % dans le benzène développe une bande rouge d'un $R_f = 0,00$ et une bande jaune d'un $R_f = 0,20\text{-}0,40$. Les spectres d'absorption des extraits benzéniques montrent que la bande rouge I est formée par le dithizonate primaire de mercure, $HgDz_2$, et la bande jaune II par la dithizonate des organomercuriels, RHgDz. L'acide chlorhydrique gazeux développe la troisième bande supérieure. Les substances de référence $HgDz_2$ et RHgDz ont été préparées par les méthodes décrites dans la littérature [([4]), ([9])].

Tableau II

*Maximum d'absorption des dithizonates dans le benzène*

| Dithizonate ... | $CH_3HgDz$ | $C_2H_5HgDz$ | $C_6H_5HgDz$ | $HgDz_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda_{max}$ (nm) ........ | 473 | 474 | 474 | 492 |

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre « Carry » 15. La bande supérieure ($R_f = 0,75\text{-}0,90$), obtenue par chromatographie de 1 mg de $C_6H_5HgCl$ sur cinq plaques (épaisseur 0,5 mm), est extraite par le chloroforme. La solution est

évaporée à sec sous vide et le résidu est recristallisé dans 3 ml d'alcool éthylique. Le spectre de masse à 70 eV, en introduction directe dans un appareil « Varian Mat » 311, présente un pic moléculaire à $m/e = 356$ ($C_6H_5HgC_6H_5^+$) et des pics à $m/e = 279$ ($C_6H_5Hg^+$), 202 ($Hg^+$) et 77 ($C_6H_5^+$). D'autre part un pic à $m/e = 154$ confirme l'extrusion de mercure [10].

(*) Séance du 21 avril 1975.

(1) D. Braun et G. Vohrendohre, *Z. anal. Chem.*, 199, 1964, p. 37.

(2) G. Westöö, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 2131.

(3) J. Tatton et P. Wagstaffe, *J. Chromatog.*, 44, 1969, p. 284.

(4) R. Takeshita, H. Akagi, M. Fujita et Y. Sakagami, *J. Chromatog.*, 51, 1970, p. 283.

(5) T. Murakami et T. Yoshinaga, *Jap. Analyst* (Bunseki Kagaku), 20, 1971, p. 1145.

(6) G. Schwarzenbach et M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 28.

(7) L. Makarova et A. Nesmeyanov, *The Organic Compounds of Mercury*, North-Holland publishing company, Amsterdam, 1967, p. 322.

(8) A. Jennen et A. Delafortrie, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 455.

(9) H. Irving et R. Nowicka-Jankowka, *Anal. Chim. Acta*, 54, 1971, p. 55.

(10) S. Breuer, T. Fear, P. Lindsay et F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* (C), 1971, p. 3519.

*Ministère de l'Agriculture,*
*Institut de Recherches chimiques,*
5, *Molenstraat,*
1980 *Tervuren,*
*Belgique.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des réactions de transfert de chaîne des dithioacides.* Note (*) de M. **Guy Levesque**, M^lle^ **Ghezalla Tabak** et M. **Francis Outurquin**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation en masse du styrène a été étudiée en présence de dithioacides : les rapports $k_{tr}/k_p$ mesurés sont voisins de 0,3 pour les acides aliphatiques et 0,06 pour le dithiobenzoique. La formation de dithiolannes-1.3 a été mise en évidence lors de l'addition radicalaire des dithioacides au styrène.

Les dithioacides comportent un groupe sulfhydryle tout comme les thiols qui sont très utilisés en tant qu'agents de transfert de chaîne. Nous nous sommes intéressés au comportement de ces acides en présence de radicaux libres qui ne semble pas avoir été étudié depuis la mise au point récente d'une synthèse commode par Beiner et Thuillier [1].

La réactivité des composés susceptibles de former des radicaux libres peut être appréciée par l'étude de polymérisations en présence de ces produits; si la formation de radicaux est facile, il se produit de nombreux transferts de chaîne qui peuvent être estimés à partir des degrés de polymérisation ($\overline{DP}_n$) mesurés. Ceci n'est valable que dans le cas de radicaux assez réactifs pour provoquer la polymérisation étudiée.

TABLEAU

*Données de RMN des composés (IV) et (VI)* (δ, $CCl_4$, TMS, R = $CH_3$) (60 MHz).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (IV) | 2,73 (s)<br>$C\underline{\underline{H}}_3-C\langle^{S-}_{S}$ | 2,90 (m)<br>(AA′ de $A_2B_2$)<br>$-C\underline{\underline{H}}_2-C_6H_5$ | 3,40 (m)<br>(BB′ de $A_2B_2$)<br>$-S-C\underline{\underline{H}}_2-$ | 7,22 (s)<br>$-C_6\underline{\underline{H}}_5$ |
| (VI) | Z 1,78 (d)<br>E 1,74 (d)<br>\| J \| = 6,5 Hz<br>$C\underline{\underline{H}}_3-CH\langle^{S-}_{S-}$ | 3,55 (m)<br>$-C\underline{\underline{H}}_2-$ du cycle<br>(AB dégénéré de ABX;<br>$\|J\|_{AB}$ = 11,6 Hz) | 4,50 (m)<br>$\underline{\underline{H}}$-2 et $\underline{\underline{H}}$-4 du cycle | 7,30 (m)<br>$-C_6\underline{\underline{H}}_5$ |

s = singulet; d = doublet; m = multiplet.

Le styrène a été polymérisé en masse en présence de quantités variées de quelques dithioacides (I); la figure 2 montre la variation de $1/\overline{DP}_n$ en fonction du rapport des concentrations initiales en dithioacides (DTA) et en styrène (St). Les taux de conversion ont été limités à des valeurs de 5 à 10 % afin de pouvoir considérer le rapport DTA/St comme constant et égal à sa valeur initiale. Dans ces conditions les pentes des courbes représentent le rapport de la constante de vitesse de transfert $k_{tr}$ à la constante de vitesse de polymérisation $k_p$ [2].

Le rapport $k_{tr}/k_p$ (constante de transfert de chaîne) vaut 0,31 pour R = méthyle, 0,34 pour R = butyle et seulement 0,06 pour R = phényle; ce dernier acide provoque en outre un net ralentissement de la polymérisation et doit être considéré plutôt comme un retardateur que comme agent de transfert.

Ces résultats montrent que les dithioacides aliphatiques donnent lieu à des transferts de chaîne et que les radicaux (II) (*fig.* 1) sont capables d'initier la polymérisation du styrène; les constantes mesurées sont intermédiaires entre celles de $CCl_4$ ($\sim 10^{-2}$) et des thiols ($\sim 10^2$). La diminution de la constante de transfert par rapport aux thiols pourrait être due à la mésomérie des radicaux (II) mais aussi aux effets électroniques du thiocarbonyle sur la liaison S—H de (I).

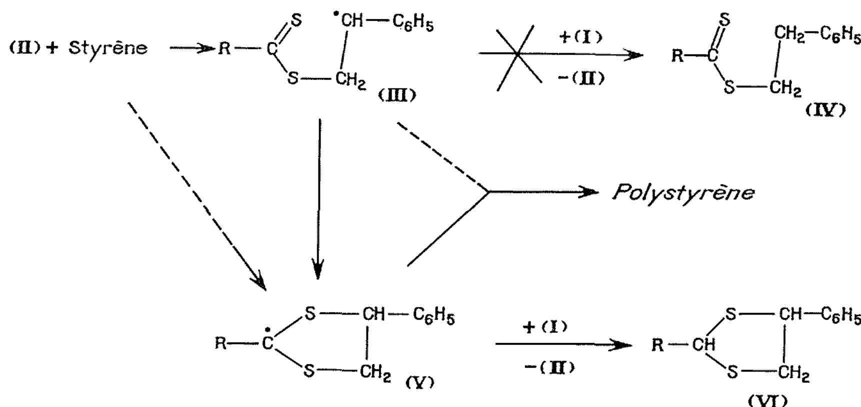



Fig. 1. — Réactions des dithioacides sur le styrène.

La valeur de la constante de transfert intermédiaire entre celles de composés connus pour donner des additions radicalaires nous a conduit à étudier la réaction entre dithioacides et styrène en proportion équimolaire en présence d'amorceur radicalaire. A côté du produit (VII) résultant de la réaction thermique décrite par Oae et coll. ([3]) (environ 25 %), nous avons isolé le diothiolanne-1.3 (VI) (75 %, isomères *cis* et *trans* en quantités équivalentes) mais ni polymère ni produit acyclique (IV); ce dernier a été obtenu par action de (I) sur le bromure de phénéthyle en présence de soude. La comparaison de (IV) avec (VI), notamment par RMN (tableau) montre qu'il s'agit d'isomères très différents et que (VI)

ne contient pas de double liaison C=S [confirmé par l'absence d'absorption en proche ultraviolet alors que (IV) possède une bande intense à 310 nm, $\varepsilon = 9\,600$ dans $CHCl_3$]. La structure dithiolanne est justifiée par les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplages de composés voisins ([4]) et par l'étude en cours de la réaction ainsi mise en évidence ([5]).

Le schéma réactionnel conduisant à (VI) passe probablement par la cylisation de (III) ce qui serait le premier exemple d'addition thiophile radicalaire sur un thiocarbonyle. D'autres additions thiophiles sont connues ([6]), notamment sur les dithioesters ([7]) et les thiocétones ([8]); dans ce dernier cas, un intermédiaire radicalaire a été mis en évidence,

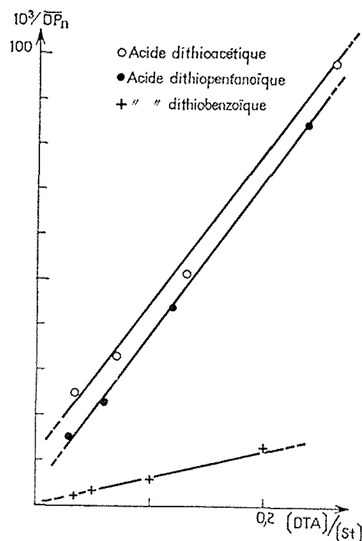



Fig. 2. — Détermination des constantes de transfert de chaîne de quelques dithioacides (DTA) dans la polymérisation du styrène (St).

mais ces réactions ont été supposées ioniques alors que rien ne s'oppose *a priori* à les décrire comme radicalaires. L'addition des dithioacides semble bien répondre à un tel mécanisme puisque le rendement en dithiolanne croît lorsque la quantité d'amorceur est augmentée. De plus la cyclisation de (III) doit être très rapide car les polymères obtenus en présence d'un excès de styrène ne présentent qu'une absorption à 310 nm très inférieure à celle attendue d'après les valeurs de $\overline{DP}_n$ et du rapport $k_{tr}/k_p$. Ce résultat ne permet pas d'exclure la possibilité d'une formation directe de (V) à partir du radical (II) et du styrène.

Enfin nous avons contrôlé la participation éventuelle de (VII) aux transferts de chaîne : la constante mesurée est au plus égale à 0,05 (R = butyle). Cette valeur ne permet pas d'attribuer une part importante des transferts constatés pour le dithioacide au composé (VII) supposé se former; cependant il convient de qualifier de « constantes apparentes » les valeurs données plus haut.

*En conclusion*, cette étude a montré que les dithioacides sont des agents de transfert moins actifs que les thiols et qu'ils peuvent donner des additions radicalaires avec formation de dithiolannes-1.3. L'étude de cette réaction qui comporte une addition thiophile radicalaire se poursuit.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) J. M. BEINER et A. THUILLIER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 642.

(2) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953, p. 141.

(3) S. OAE, T. YAGIHARA et T. OKABA, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 3203.

(4) L. A. STERNON, D. A. COVIELLO et R. S. EGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6529; R. KESKINEN, A. NIKKILÂ et K. PIHLAJA, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1973, p. 1376.

(5) G. LEVESQUE, G. TABAK et F. OUTURQUIN, travaux en cours.

(6) P. BEAK et J. W. WORLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4142, et 94, 1972, p. 597.

(7) L. LÉGER et M. SAQUET, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 695.

(8) M. DAGONNEAU et J. VIALLE, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 3119.

*Laboratoire de Chimie macromoléculaire*
*de la Faculté des Sciences d'Alger,*
*École nationale Polytechnique,*
*avenue Pasteur,*
*El Harrach,*
*Alger, Algérie.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Caractérisation et propriétés physicochimiques de quelques polyamides aromatiques en solution diluée dans l'acide sulfurique.* Note (*) de MM. **Michel Arpin** et **Claude Strazielle**, présentée par M. Georges Champetier.

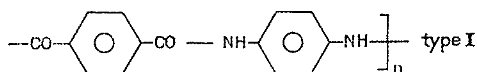
Dans cette Note, nous présentons les premiers résultats d'une étude sur les propriétés physicochimiques de polyamides aromatiques comme le poly(térephtalamide de paraphénylène) et deux de ses dérivés substitués sur les groupements aromatiques : le poly(diméthoxy-2.5 térephtalamide de paraphénylène) et le poly(térephtalamide de tétraméthylparaphénylène). Les lois de viscosité $[\eta] = KM^a$ déterminées dans l'acide sulfurique à 96 % pour ces polyamides sont très voisines; en particulier, le coefficient $a$ voisin de 1 indique un comportement intermédiaire entre une pelote et une particule parfaitement rigide.

Depuis un certain nombre d'années, l'étude des polymères thermostables de structure rigide semble connaître un intérêt tout particulier. Si, parmi ces polymères de structure plus ou moins rigide, les polyamides linéaires (type « nylon ») et surtout les polyisocyanate sont fait l'objet de nombreux travaux, il n'en est pas de même des polyamides aromatiques.

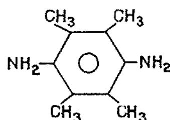
En effet, nos connaissances actuelles aussi bien en ce qui concerne les propriétés physicochimiques des polyamides aromatiques en solution que les relations entre leur structure chimique et les propriétés en milieux condensés sont encore limitées.

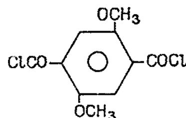
Nous avons donc entrepris l'étude de quelques polyamides aromatiques et ce sont les premiers résultats relatifs aux propriétés physicochimiques en solution que nous présentons dans cette Note.

Pour cette étude nous avons choisi comme polymère de base, le poly-(térephtalamide de paraphénylène) :




obtenu par polycondensation du chlorure d'acide téréphtalique et de la paraphénylène diamine. Il se peut que certaines propriétés du poly(térephtalamide de paraphénylène) soient dues à la coplanéarité des groupements benzéniques avec le plan des liaisons « amide ». Aussi nous avons réalisé la synthèse de monomères comme le diaminodurène et le chlorure d'acide diméthoxy-2.5 téréphtalique :

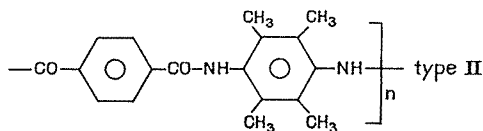


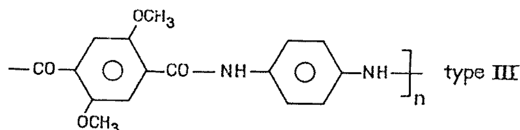

afin de synthétiser des polyamides aromatiques substitués sur les noyaux benzéniques : cette substitution sur le noyau benzénique ayant pour but de détruire la coplanéarité par empêchement stérique.

Ainsi, la polycondensation en solution du diaminodurène avec le chlorure de téréphtaloyle ainsi que celle de la paraphénylène diamine avec le chlorure d'acide diméthoxy-2.5 téréphtalique nous conduisent à l'obtention de deux séries de polyamides aromatiques dérivés du Poly(térephtalamide de paraphénylène) à savoir :

*a*. Le poly(térephtalamide de tétraméthylparaphénylène) :




*b*. Le poly(diméthoxy-2.5 térephtalamide de paraphénylène) :




La polycondensation ([1]) est réalisée en solution dans un mélange d'hexaméthylphosphorotriamine (HMPT) et de N-méthyl-2 pyrrolidone (NMP) de composition variable mais toujours plus riche en HMPT; la réaction est effectuée à des températures comprises entre $-10$ et $+25$°C et sous très forte agitation. Dans certains cas, du chlorure de lithium est ajouté au milieu réactionnel dans le but d'augmenter la solubilité du polymère en cours de formation.

Caractérisation des polyamides aromatiques. — Nous disposions ainsi de trois séries de polyamides aromatiques dont les viscosités inhérentes dans l'acide sulfurique à 96 % ($c$ = 0,5 %) sont comprises respectivement entre 0,8 et 8 dl/g pour le polymère I, 0,1 et 1 dl/g pour le polymère II et entre 0.8 et 2.2 dl/g pour le polymère III.

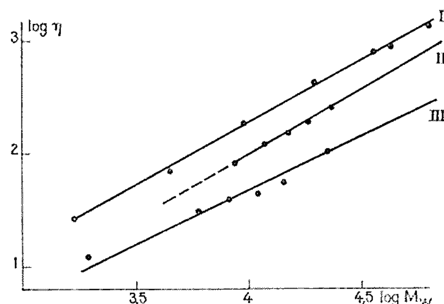
La principale difficulté rencontrée lors de la caractérisation de ces polymères réside dans la nature même du solvant. Ces polyamides ne sont solubles que dans les acides forts comme l'acide sulfurique concentré, l'acide fluorhydrique ou l'acide méthane sulfonique. Des solvants polaires plus classiques comme le HMPT ne dissolvent que les masses de bas poids moléculaires. Nous avons donc utilisé l'acide sulfurique concentré à 96 % comme solvant.

Les masses moléculaires moyennes en poids $M_w$ sont déterminées par diffusion de la lumière. La clarification des solutions est obtenue par centrifugation prolongée à 14 000 tr/mn, les solutions ayant été préalablement filtrées sur un filtre en verre (G 4). Ces polymères ont une tendance à donner des agrégats lorsque la concentration augmente, aussi nous avons été amenés à effectuer les mesures sur des solutions très diluées (entre 5 et $20.10^{-4}$ g/cm$^3$). L'utilisation de telles concentrations a été rendue possible par les fortes valeurs de l'incrément d'indice $dn/dc$ des solutions.

Nous avons respectivement des valeurs de $dn/dc$ égales à 0,309-0,300 et 0,242 cm$^3$/g pour les polymères I, II et III en utilisant la raie verte du mercure : $\lambda$ = 5 460 Å; (dans le cas du polymère III nous obtenons un $dn/dc$ égal à 0,273 pour $\lambda$ = 4 630 Å).

De plus, pour certains échantillons, et particulièrement pour les polymères II et III, nous avons observé une fluorescence qui ne peut être totalement éliminée par la présence d'un filtre antifluorescent sur le faisceau diffusé. Ceci nous a conduits à déterminer la polarisation de fluorescence et à en tenir compte dans les résultats en introduisant un facteur correctif que nous ne détaillerons pas ici.

Les masses $M_w$ ainsi déterminées sont comprises entre 2 000 et 65 000 pour la série des poly(térephtalamide de paraphénylène) alors que pour les polymères II et III, les masses sont comprises entre 2 000 et 20 000.




Relation viscosimétrique des polyamides aromatiques I, II et III dans $H_2SO_4$ à 96 % (T = 25°C).

Nous avons déterminé les viscosités intrinsèques par extrapolation à concentration nulle des courbes $\eta_{sp}/c = f(c)$. Notons que pour les masses les plus élevées du polymère I nous avons observé un effet « polyélectrolyte » dans le domaine des très faibles concentrations.

Le tableau donne à titre d'exemple les résultats expérimentaux obtenus pour le poly(térephtalamide de paraphénylène) : $M_w^*$ représente la masse non corrigée de la fluorescence.

Tableau

*Caractéristiques moléculaires des poly(térephtalamide de paraphénylène) dans l'acide sulfurique à 96 %* (ρ : facteur de dépolarisation)

| Échantillon | [η] (ml/g) | $\rho_{(C \to O)}$ | $M_w^*$ | $M_w$ |
|---|---|---|---|---|
| A 50........... | 26 | 0,25 | 2 950 | 1 680 |
| A 26........... | 69 | 0,18 | 6 700 | 4 500 |
| A 27........... | 180 | $0,16_5$ | 13 500 | 9 350 |
| A 28........... | 400 | $0,11_5$ | 25 350 | 19 700 |
| A 30........... | 770 | $0,11_0$ | 44 600 | 35 000 |
| A 33........... | 820 | 0,10 | 54 200 | 43 500 |
| A 32........... | 1 250 | 0,09 | 76 700 | 63 000 |

A partir des résultats de $M_w$ et [η] nous pouvons en déduire les lois de viscosité $[\eta] = KM^a$ de ces trois polyamides aromatiques en solution dans l'acide sulfurique à 96 %. Ces lois de viscosités sont représentées sur la figure.

On obtient ainsi :

$$\eta_{ml/g} = 8.10^{-3} \quad M^{1,09} \quad \text{pour le polymère I,}$$

$$\eta_{ml/g} = 6.3.10^{-3} \, M^{0,96} \quad \text{pour le polymère II}$$

et

$$\eta_{ml/g} = 2.1.10^{-3} \, M^{1,16} \quad \text{pour le polymère III.}$$

Pour les trois polyamides aromatiques, les valeurs du coefficient $a$ de la relation de Mark-Houwink $[\eta] = KM^a$ sont peu différentes les unes des autres. La valeur de $a$, voisine de 1, indique un comportement hydrodynamique intermédiaire entre celui d'une pelote statistique et celui d'une particule parfaitement rigide (type bâtonnet).

Il est également intéressant de noter que la présence des groupements « méthyle » ou « methoxy » sur les noyaux aromatiques ne confère pas à ces polyamides (polymères II et III) un comportement viscosimétrique notablement différent de celui du poly(térephtalamide de paraphénylène). Pour avoir plus de renseignements sur la structure et la flexibilité de ces polyamides, il serait bon d'examiner la variation du rayon de giration en fonction de la masse moléculaire, cependant cette étude n'est pas possible à l'heure actuelle car nous ne disposons pas d'échantillons de masses suffisamment élevées pour cette étude.

Nous avons également entrepris, plus récemment, des études relatives à la polydispersité de ces polyamides aromatiques. Devant l'impossibilité de réaliser des mesures d'osmométrie pour la détermination directe du rapport $M_w/M_n$, nous avons abordé le problème de la distribution des masses moléculaires par chromatographie en phase liquide dans l'acide sulfurique. Des résultats préliminaires feront l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 7 avril 1975.

(1) La synthèse des monomères et les polycondensations ont été effectuées au Centre de Recherches des Carrières de Rhône-Poulenc à Saint-Fons selon la méthode décrite dans le brevet de la Société Du Pont de Nemours n° 69 19392.

*C. N. R. S.,*
*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

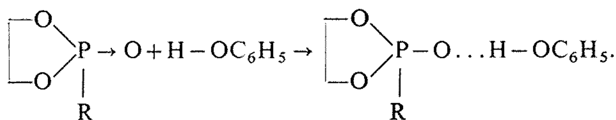
CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude par spectrographie infrarouge de la liaison* P → O *dans des dérivés de l'oxo-2 dioxaphospholanne*-1.3.2. Note (*) de M[me] **Monique Revel**, MM. **Robert Pujol**, **Jacques Navech** et **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons étudié, par spectrographie infrarouge, la basicité de l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle dans des dérivés de l'oxo-2 dioxaphospho (IV) lanne-1.3.2. Cette basicité dépend essentiellement du groupe fixé sur l'atome de phosphore.

Nous avons étudié la synthèse, les propriétés chimiques et la stéréoisomérie de nombreux dérivés de l'oxo-2 dioxaphospholanne-1.3.2 [(1) à (6)].

Il nous a paru intéressant d'étudier la « basicité » de la liaison phosphoryle dans ces dérivés ou plus précisément l'aptitude du groupement P → O à former des ponts hydrogène avec un donneur de protons : le phénol.

Ces composés présentent plusieurs sites accepteurs, mais des travaux (7), faits sur une grande variété de composés du phosphore, montrent que le groupement phosphoryle est le centre basique le plus fort de la molécule et qu'il est seul responsable de l'association avec le phénol. On peut admettre que, en solution très diluée, le complexe formé est du type 1/1 et que l'auto-association du phénol est négligeable.



Nous avons employé la méthode de Gramstad (8) qui consiste à mesurer l'écart $\Delta\nu_{OH}$ entre la fréquence de vibration de valence de l'hydroxyle du phénol en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone et la fréquence de la même vibration pour le phénol associé au dérivé phosphorylé dans le même solvant.

$$\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH(libre)} - \underset{(associé)}{\nu_{OH...O \leftarrow P}}.$$

Nous avons enregistré le spectre infrarouge de solutions ternaires de phénol et de chacun des dérivés étudiés dans le tétrachlorure de carbone.

Les résultats sont consignés dans le tableau I. L'association du phénol avec le dérivé phosphorylé fait apparaître une bande intense entre 3 300 et 3 375 $cm^{-1}$ à côté de la bande du phénol non associé à 3 612 $cm^{-1}$.

Les variations $\Delta\nu_{OH}$ observées se situent approximativement dans le domaine 240-310 $cm^{-1}$. Si on les compare à celles observées pour des dérivés carbonylés comme les amides (9) [$\Delta\nu_{OH}$ = 340 pour $CH_3CON(C_6H_{11})_2$], on voit que la basicité ainsi définie de la liaison P → O est sensiblement plus faible que celle de la liaison C=O.

Dans le même solvant, nous avons mesuré la fréquence de la vibration de valence P → O. Dans les cas où R est un groupement phényle (**4**, **5**, **6**), nous avons observé deux bandes de valence P → O distances de 9 à 10 $cm^{-1}$. Il se pourrait que ces deux bandes correspondent à deux conformères, comme il a été démontré (10) pour des dérivés de l'oxo-2

TABLEAU I

| R(P→O)(O–CH–R₁)(O–CH–R₂) | R | $R_1$ | $R_2$ | $\nu_{OH(ass.)}$ ($cm^{-1}$) | $\Delta\nu_{OH}$ (*) ($cm^{-1}$) | $\nu_{P \to O}$ (**) ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $OC_6H_5$ | H | H | — | 237 | – |
| 2 | $OCH_3$ | H | H | 3 361 | 251 | 1 304 |
| 3 | $OCH_3$ | $CH_3$ | H | 3 375 | 237 | 1 316 |
| 4 | $C_6H_5$ | H | H | 3 327 | 285 | 1 279<br>1 289 |
| 5 | $C_6H_5$ | $CH_3$ | H | 3 322 | 290 | 1 278<br>1 287 |
| 6 | $C_6H_5$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 3 313 | 299 | 1 278<br>1 285 |
| 7 | $N(CH_3)_2$ | H | H | 3 300 | 312 | 1 275 |

(*) Abaissement de la fréquence $\nu_{OH}$ du phénol due à l'association avec le groupement $P \to O$ (solvant: tétrachlorure de carbone)

(**) Fréquence mesurée sur le composé en solution dans le tétrachlorure de carbone.

dioxaphosphorinanne-1.3.2 ayant le même environnement autour du phosphore. Pour nous en assurer, nous avons enregistré le spectre du composé **4** en solution dans différents solvants (benzène, pyridine, acétonitrile). En effet, s'il existe un équilibre entre deux conformères, on s'attend à observer une variation de l'intensité des bandes suivant le solvant. C'est effectivement ce qui se produit.

Remarquons que nous avons observé une seule bande $\nu_{OH(associé)}$ dans le cas des composés **4**, **5**, **6** et il n'est pas possible de distinguer l'association due à l'une ou à l'autre forme.

La nature du substituant R influe sur la basicité du groupe $P \to O$. Il est difficile d'analyser cette influence; peuvent intervenir :

– l'encombrement stérique de R;

– des effets électrostatiques à travers l'espace (effet de champ) ou le long des liaisons $\sigma$ (effet inductif);

– la possibilité de conjugaison d'électrons $\Pi$ ou de doublets libres avec les électrons $\Pi$ du groupe $P \to O$.

Toutefois, la comparaison des $\Delta\nu_{OH}$ correspondant aux composés **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** suggère le classement suivant, par basicité croissante de $P \to O$.

| N°... | **2, 3** | **4, 5, 6** | **7** |
|---|---|---|---|
| R.... | $OCH_3$ < | $C_6H_5$ < | $N(CH_3)_2$ |

Cet ordre, qui avait été obtenu aussi pour une série de dérivés de l'oxo-2 dioxaphosphorinanne-1.3.2 ([11]), paraît exprimer le pouvoir du groupe R de transférer des électrons $\Pi$ ou des électrons non liés vers le groupe $P \to O$.

La comparaison entre **2** et **3** ou entre **4**, **5**, **6** montre l'influence des substituants $R_1$ et $R_2$ portés par les carbones du cycle. De façon assez étonnante, cette influence ne semble pas être la même dans les deux séries :

$\Delta\nu_{OH}$ diminue avec l'encombrement dans la série **2**, **3**,

$\Delta\nu_{OH}$ augmente avec l'encombrement dans la série **4**, **5**, **6**.

En fait, il se peut que nous ayons la somme de deux effets : effet inductif et effet de champ, le second intervenant seulement dans le cas des composés **2** et **3** où le groupement phosphoryle est peu encombré.

TABLEAU II

| N° | Δ H (cal.mol⁻¹) | $\Delta\nu_{OH}$ |
|---|---|---|
| 1 | −19,18 | 217 |
| 2 | −21,55 | 251 |
| 4 | −22,33 | 285 |
| 7 | −22,81 | 312 |

Ces résultats rejoignent ceux obtenus par une étude microcalorimétrique de la réactivité des oxo-2 dioxaphospholannes-1.3.2 vis-à-vis du trifluorure de bore ([12]). Cette étude a été faite avec les composés **1**, **2**, **4**, **7** (*voir* tableau II). La valeur absolue de l'enthalpie de réaction croît dans le même sens que $\Delta\nu_{OH}$. Nous obtenons pour ces quatre composés un classement de la basicité identique avec les deux méthodes. Toutefois, ceci ne signifie pas que l'importance des divers facteurs, influençant la basicité, soit la même pour la mesure de $\Delta\nu_{OH}$ et l'enthalpie ΔH.

(*) Séance du 28 avril 1975.

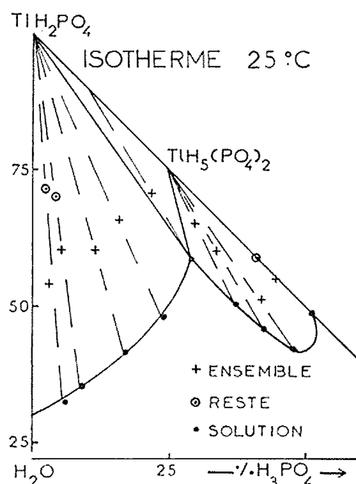
([1]) M. Revel, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 105.
([2]) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 650.
([3]) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 706.
([4]) M. Revel, M. Bon et J. Navech, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 430.
([5]) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1451.
([6]) M. Revel, J. Roussel, H. Boudjebel et J. Navech, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 57.
([7]) D. Houalla, *Thèse d'État*, Toulouse, 1968.
([8]) T. Gramstad, *Acta chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1337.
([9]) F. Mathis, in *Monographie de chimie organique, Structure et propriétés moléculaires*, VII, Masson et Cie, Paris, 1970, p. 656.
([10]) J. P. Majoral, R. Pujol, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3755.
([11]) R. Pujol, J. P. Majoral, J. Navech et F. Mathis, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 66.
([12]) P. C. Maria, L. Elegant, M. Azzaro, M. Revel et J. Navech, *Thermochim. Acta*, 4, 1972, p. 505.

*Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote,*
*Université Paul Sabatier,*
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence et étude radiocristallographique du pentahydrogénoorthophosphate de thallium I :* $TlH_5(PO_4)_2$. Note (*) de MM. **Georges Coffy**, **Yves Oddon**, Mme **Marie-José Boinon** et M. **Aymond Tranquard**, transmise par M. Louis Royer.

L'étude de l'isotherme 25°C du système ternaire $H_2O$-$H_3PO_4$-$TlH_2PO_4$ a permis de mettre en évidence et d'étudier le pentahydrogénoorthophosphate de thallium I : $TlH_5(PO_4)_2$. Ce composé fond à 73°C et cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace *Cc* ou C 2/*c*. Ses paramètres sont : $a = 10{,}24_3$ Å, $b = 7{,}71_2$ Å, $c = 9{,}61_9$ Å et $\beta = 101°10'$ avec quatre molécules par maille.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude systématique des orthophosphates de thallium I. Ces sels n'ont, jusqu'à présent, fait l'objet que de rares travaux [(1), (2), (3)]. Pour notre part, nous avons présenté dans une Note précédente le dihydrogénoorthophosphate de thallium I (4) et tracé le diagramme binaire $TlH_2PO_4$-$H_2O$ (5).




L'isotherme 25°C du système ternaire $H_2O$-$H_3PO_4$-$TlH_2PO_4$ a été établie à partir de mesures de solubilité. Elle est représentée sur la figure. Un nouvel orthophosphate, le pentahydrogénoorthophosphate de thallium I est mis en évidence et son domaine d'existence entièrement délimité à cette température. Il présente une solubilité non congruente.

Ces résultats permettent de connaître les conditions de préparation des monocristaux du sel. Ceux-ci se présentent sous forme d'aiguilles (4 à 5 mm de long, 2/10 mm de diamètre), translucides et incolores.

Après essorage et lavage à l'éther, le produit a été contrôlé. Les ions $H^+$ sont dosés par volumétrie tandis que la teneur en thallium est vérifiée par une méthode potentiométrique dérivée de celle de Zintl et Rienacker (6).

Des mesures d'analyse thermique effectuées sur un dispositif calorimétrique « Perkin-Elmer », type DSC 1, ont montré que le produit a une fusion congruente à 73°C.

L'étude aux rayons X par diagramme de Laue en transmission conduit à la symétrie monoclinique.

Les paramètres retenus, déterminés d'abord par la méthode du cristal tournant ou oscillant et affinés par indexation du diagramme de poudre sont les suivants :

$$a = 10{,}24_3 \pm 0{,}005\,\text{Å}, \qquad b = 7{,}71_2 \pm 0{,}005\,\text{Å}, \qquad c = 9{,}61_9 \pm 0{,}005\,\text{Å},$$

$$\beta = 101°10'.$$

Les clichés de plans réciproques $(h\,0\,l)$, $(h\,1\,l)$, $(h\,2\,l)$, $(h\,k\,0)$, $(k\,h\,1)$, $(0\,k\,l)$ réalisés par précession obéissent aux conditions de réflexion :

$$h\,k\,1 : \quad h+k = 2\,n,$$

$$h\,0\,1 : \quad 1 = 2\,n\,(h = 2\,n),$$

$$0\,k\,0 : \quad (k = 2\,n).$$

Ces conditions déterminent les groupes spaciaux C *c*, C 2/*c*.

Le diagramme de poudres a été réalisé sur diffractomètre avec compteur à scintillation et anticathode de cuivre. Les angles de Bragg relevés ont été corrigés après passage dans les mêmes conditions d'analyse d'une lame étalon de silicium. Les résultats sont donnés dans le tableau.

TABLEAU

| $d_{mes}$ | $d_{calc}$ | $h\,k\,l$ | $I/I_0$ |
|---|---|---|---|
| 6,103 4 | 6,103 4 | 1 1 0 | 90 |
| 5,023 4 | 5,023 4 | 2 0 0 | 90 |
| 4,721 0 | 4,721 0 | 0 0 2 | 5 |
| 3,965 5 | 3,965 5 | 1 1 $\bar{2}$ | 5 |
| 3,853 5 | 3,853 5 | 0 2 0 | 5 |
| 3,539 2 | 3,542 0 | 1 1 2 | 12 |
| 3,150 8 | 3,150 8 | 2 0 2 | 4 |
| 3,076 3 | 3,074 2 | 3 1 0 | 100 |
| 2,983 8 | 2,985 7 | 0 2 2 | 12 |
| 2,809 8 | { 2,815 0 | 2 2 1 } | 35 |
| | { 2,813 2 | 3 1 $\bar{2}$ } | |
| 2,777 5 | 2,779 2 | 3 1 1 | 5 |
| 2,672 6 | 2,672 6 | 1 1 3 | 5 |
| 2,512 6 | 2,512 8 | 4 0 0 | 5 |
| 2,493 9 | 2,491 2 | 1 3 0 | 40 |
| 2,440 2 | { 2,437 6 | 0 2 3 } | 8 |
| | { 2,436 3 | 1 3 $\bar{1}$ } | |
| 2,361 0 | 2,359 8 | 0 0 4 | 4 |
| 2,246 6 | 2,247 7 | 1 3 $\bar{2}$ | 12 |
| 2,161 1 | 2,161 1 | 1 3 2 | 3 |
| 2,119 4 | 2,119 4 | 1 1 4 | 25 |
| 2,106 3 | 2,104 4 | 4 2 0 | 30 |
| 2,044 6 | 2,043 8 | 3 3 $\bar{1}$ | 20 |
| 1,979 4 | 1,979 4 | 5 1 $\bar{1}$ | 5 |
| 1,957 6 | 1,957 6 | 3 3 $\bar{2}$ | 6 |
| 1,927 8 | 1,927 8 | 0 4 0 | 6 |
| 1,802 3 | 1,799 7 | 2 4 0 | 8 |
| 1,698 9 | 1,698 9 | 2 2 $\bar{5}$ | 12 |
| 1,689 6 | 1,689 6 | 5 1 2 | 30 |
| 1,684 5 | 1,684 5 | 6 0 $\bar{2}$ | 35 |
| 1,674 8 | 1,674 8 | 6 0 0 | 12 |
| 1,661 9 | 1,661 4 | 5 1 $\bar{4}$ | 6 |
| 1,591 2 | 1,590 7 | 2 0 $\bar{6}$ | 16 |
| 1,531 2 | { 1,531 2 | 5 1 3 } | 5 |
| | { 1,531 2 | 1 1 $\bar{5}$ } | |
| 1,526 6 | 1,528 0 | 2 2 5 | 5 |
| 1,435 5 | { 1,435 5 | 5 3 2 } | 6 |
| | { 1,435 5 | 7 1 $\bar{1}$ } | |

Les mesures de densité donnent $d = 3{,}51 \pm 0{,}05$. La maille élémentaire contient 4 molécules, ce qui conduit à une densité calculée de 3,558.

(*) Séance du 21 avril 1975.

(1) Lamy et Des Cloizeaux, *Ann. Chim. Phys.*, 17, 1869, p. 323.
(2) L. Le Donche et A. De La Fouchardière, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 164.
(3) M. Ganne et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1755.
(4) Y. Oddon, C. Caranoni et A. Tranquard, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1671.
(5) M. J. Boinon, *Thèse*, Lyon, 1974.
(6) E. Zintl et G. Rienacker, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 276.

*Laboratoire de Physico Chimie minérale III,*
*Université Claude Bernard Lyon I,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude voltampérométrique de l'oxydipropionitrile (O.D.P.N.). Mise au point d'une électrode de référence, détermination du domaine d'électroactivité sur mercure.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Gal** et **Michel Persin**, présentée par M. Georges Champetier.

Une électrode de référence utilisant le système Ag ↓ / $Ag^+$ et fonctionnant dans l'oxydipropionitrile a été mise au point. Les domaines d'électroactivité dans ce solvant à l'électrode de mercure en présence de divers électrolytes ont été déterminés.

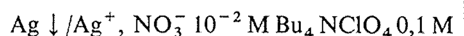
L'oxydipropionitrile solvant utilisé comme phase stationnaire de chromatographie en phase gazeuse est un solvant de forte constante diélectrique $\varepsilon = 62$ à 25°C. Aucune publication relative à des travaux d'électrochimie n'a été faite dans ce solvant. Une précédente étude (1) nous a permis de montrer qu'un certain nombre de sels y sont totalement dissociés et peuvent servir d'électrolyte support.

Nous donnons ici quelques résultats préliminaires concernant la mise au point d'une électrode de référence susceptible d'être utilisée dans l'oxydipropionitrile, ainsi que les domaines d'électroactivité accessibles à l'électrode de mercure.

1. Électrode de référence dans l'oxydipropionitrile. — Le système oxydo-réducteur Ag↓/$Ag^+$ est souvent employé comme système de référence dans les solvants non aqueux [(2), (3), (4)]. Nous avons donc étudié la courbe voltampérométrique de ce système à une électrode tournante d'argent en présence de perchlorate de tétrabutylammonium comme électrolyte indifférent. La hauteur du palier de réduction des ions $Ag^+$ est proportionnelle à la concentration des ions $Ag^+$ (*fig.* 1). Une analyse mathématique de la courbe voltampérométrique nous montre que le système n'est pas rapide, on obtient pour la courbe : $E = f[\log(i - i_L)]$ une pente de 96 mV (*fig.* 2).

Néanmoins les potentiels à courant nul sont stables et reproductibles. Ils suivent de façon approchée la loi de Nerst, la courbe $E = f(\log C_{Ag^+})$ présentant une pente de 63 mV à 25°C pour des concentrations comprises entre $10^{-2}$ M et $5.10^{-4}$ M (*fig.* 3).

Nous avons donc pensé pouvoir utiliser le système Ag ↓ /$Ag^+$ comme électrode de référence pour la suite de notre travail. L'électrode utilisée est constituée par la demi-pile suivante :


Ag ↓ /$Ag^+$, $NO_3^-$ $10^{-2}$ M $Bu_4NClO_4$ 0,1 M ⋮

Pour éviter les phénomènes de diffusion, l'électrode comporte un second compartiment contenant du perchlorate de tétrabutylammonium à la concentration 0,1 M. Les jonctions sont assurées à travers deux pastilles de verre fritté n° 4.

La différence de potentiel mesurée entre cette électrode et une électrode au calomel saturée munie d'une garde contenant $Bu_4NClO_4$ 0,1 M est de 302 mV. Entre deux électrodes de référence fabriquées la d. d. p. n'excède pas 4 mV.

Le potentiel de cette électrode est atteint rapidement et demeure sensiblement constant dans le temps, nous l'avons repéré par rapport à la vague d'oxydation du mercure dans l'oxydipropionitrile.

Système oxydoréducteur Ag↓/$Ag^+$ : électrolyte indifférent $Bu_4NClO_4$ 0,1 M.

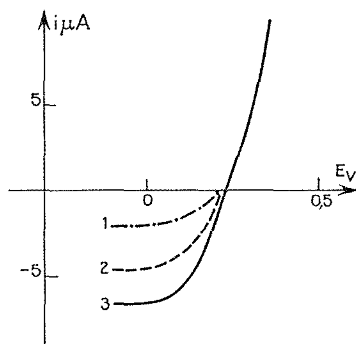



Fig. 1. — Courbe intensité potentiel.
(1) $AgNO_3 = 1,6.10^{-3}$ M,
(2) $AgNO_3 = 3,1.10^{-3}$ M,
(3) $AgNO_3 = 4,55.10^{-3}$ M.

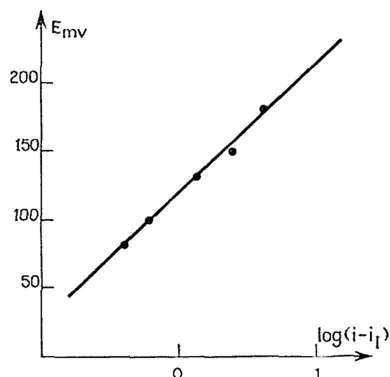



Fig. 2. — Analyse mathématique de la courbe voltampérométrique du système Ag↓/$Ag^+$.

2. Domaine d'électroactivité a l'électrode a goutte de mercure (*fig.* 4). — Nous rapportons sous forme de tableau les domaines d'électroactivité accessibles en présence de différents électrolytes support à la concentration 0,1 M.

Tableau

| Électrolyte | $E_{lim}$ réduction | $E_{lim}$ oxydation | ΔE |
|---|---|---|---|
| $LiClO_4$ .......... | −2,22 | +0,18 | 2,40 |
| $NaClO_4$ .......... | −2,12 | +0,18 | 2,30 |
| $KPF_6$ .......... | −2,12 | +0,18 | 2,30 |
| $Bu_4NI$ .......... | −2,57 | −0,72 | 1,85 |
| $Bu_4NBr$ .......... | −2,55 | −0,60 | 1,95 |
| $Bu_4NCl$ .......... | −2,55 | −0,48 | 2,07 |
| $Bu_4NClO_4$ .......... | −2,52 | +0,18 | 2,70 |
| $Et_4NClO_4$ .......... | −2,45 | +0,18 | 2,63 |

Système oxydoréducteur Ag ↓ /$Ag^+$ : électrolyte indifférent $Bu_4NClO_4$ 0,1 M.

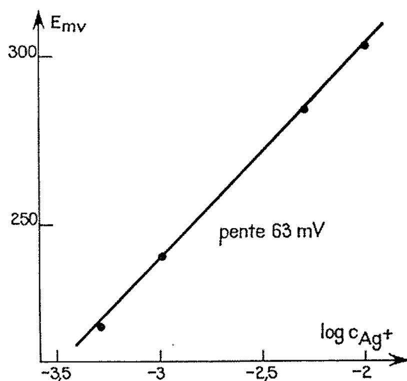



Fig. 3. — Potentiels d'équilibre d'une électrode d'argent.

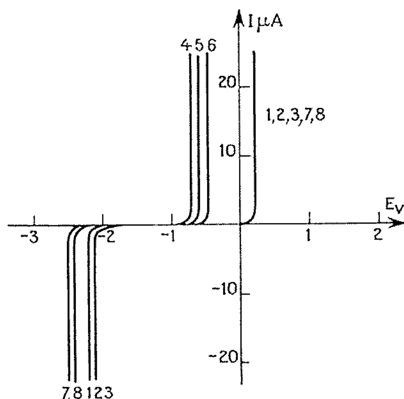



Fig. 4. — Domaine d'électroactivité à l'électrode de mercure.

| | |
|---|---|
| (1) $LiClO_4$ 0,1 M, | (5) $Bu_4NBr$ 0,1 M, |
| (2) $NaClO_4$ 0,1 M, | (6) $Bu_4NCl$ 0,1 M, |
| (3) $KPF_6$ 0,1 M, | (7) $Bu_4NClO_4$ 0,1 M, |
| (4) $Bu_4NI$ 0,1 M, | (8) $Et_4NClO_4$ 0,1 M. |

Ces potentiels limites ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence étudiée précédemment et sont donnés pour une intensité 10 µ A.

Nous avons pu montrer que la limite vers les potentiels réducteurs est due à la réduction du cation à l'état d'amalgame dans le cas des sels alcalins, les courbes de redissolution anodique ayant été observées. Dans le cas des sels d'ammoniums quaternaires nous pensons que c'est encore la réduction du cation qui limite le domaine. L'ion tétrabutyl-ammonium serait alors légèrement plus difficile à réduire que l'ion tétraéthylammonium.

En oxydation l'identité des potentiels observés en présence des divers perchlorates permet d'affirmer que c'est l'oxydation du mercure qui limite le domaine d'électroactivité, en présence d'halogénure cette oxydation est facilitée par la formation de complexes entre le mercure et les halogénures.

*Remarque sur l'influence de la teneur en eau des solutions d'électrolyte.* — Nos travaux ont été effectués sur des solutions d'électrolyte 0,1 M ; nous avons pu vérifier que la teneur en eau des solutions est sans influence sur le domaine d'électroactivité observé à l'électrode de mercure [(5), (6)], l'eau n'est donc pas électroactive sur mercure ; néanmoins pour de fortes teneurs en eau, il n'est plus possible d'observer la redissolution anodique des alcalins, l'amalgame étant alors détruit par l'eau ; d'une manière générale la teneur en eau de nos solutions ne dépassait pas 300 mg/l.

*En conclusion*, nous pensons avoir au cours de cette étude sommaire montré les propriétés intéressantes de l'oxydipropionitrile en électrochimie, nous disposons d'une électrode de référence dans le solvant lui-même et nous avons pu montrer l'influence de l'électrolyte sur le domaine d'électroactivité à l'électrode de mercure.

(*) Séance du 7 avril 1975.
(1) J.-Y. Gal et M. Persin, *Comptes rendus*, 280, série A, 1975, p. 1259.
(2) V. A. Pleskov, *J. Phys. Chem.* (U. R. S. S.), 22, 1948, p. 351.
(3) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.
(4) J. Desbarres, P. Pichet et R. L. Benoit, *Electrochim. Acta*, B, 1968, p. 1899.
(5) J. Courtot-Coupez et M. l'Her, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1631.
(6) J. Courtot-Coupez et M. le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4744.

*Laboratoire de Chimie analytique,*
*Université des Sciences et Techniques du Languedoc,*
*place Eugène-Bataillon,*
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse des solutions solides entre les ferrites par réaction de double décomposition entre le ferrite de lithium* ($LiFeO_2$) *et un sel fondu.* Note (*) de MM. **Bernard Durand**, **Jacques M. Pâris** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Des réactions de double décomposition entre le ferrite de lithium $LiFeO_2$ et un sel fondu renfermant au moins deux ions métalliques bivalents ($K_2M_{1-y}M'_yCl_4$) conduisent à 600°C à des solutions solides $M_{1-x}M'_xFe_2O_4$ constituées par des particules sphériques de taille submicronique. Le taux de substitution $x$ dans la solution solide n'est pas toujours identique au taux de substitution $y$ dans le sel fondu.

INTRODUCTION. — Dans un Mémoire précédent (1) nous avons montré que des ferrites $MFe_2O_4$ (M = Co, Ni, Zn, Mn, Mg) se forment dès 600°C par réaction du ferrite $LiFeO_2$ avec des chlorures doubles ou des sulfates doubles de métaux bivalents à l'état fondu.

Dans la présente Note, nous examinons les possibilités de formation des solutions solides $M_{1-x}M'_xFe_2O_4$ entre les ferrites, lors du traitement de l'oxyde mixte $LiFeO_2$ par un sel fondu renfermant au moins deux ions métalliques bivalents.

RÉSULTATS. — Notre protocole opératoire demeure analogue à celui décrit dans notre publication précédente. Nous avons fait appel, soit à des chlorures doubles, soit à des sulfates doubles de potassium et de métaux bivalents, en opérant toujours avec un net excès de sel double par rapport à la quantité de ferrite de lithium.

RÉACTION DE $LiFeO_2$ AVEC LES CHLORURES. — Les mélanges de chlorures doubles dont la composition répond à la formule générale $K_2M_{1-y}M'_yCl_4$ $(0 < y < 1)$ réagissent complètement dès 600°C avec le ferrite $LiFeO_2$ et conduisent aux solutions solides $M_{1-x}M'_xFe_2O_4$ $(0 < x < 1)$.

Dans le cas du couple manganèse-zinc, la composition de la phase liquide ($y$) correspond sensiblement au taux de substitution ($x$) du zinc par le manganèse dans les solutions solides de ferrites obtenues (*fig.* 1). Sur le diagramme, la diagonale correspond en effet à des taux de substitution équivalents dans la phase liquide et dans la phase solide et la courbe représentative $y = f(x)$ s'en écarte fort peu. Ce faible écart doit être attribué à la volatilité du chlorure de zinc (2). Par contre, dans le cas du couple nickel-zinc la phase liquide renferme des proportions plus importantes de zinc que la solution solide de ferrites résultante (*fig.* 1).

Les analyses chimiques et radiocristallographiques effectuées sur les solides ainsi préparés nous permettent d'envisager une substitution homogène dans ces phases. L'examen par microscopie électronique à balayage révèle qu'elles sont constituées par des particules sphériques de taille submicronique (1 000 à 2 000 Å). Des clichés publiés ailleurs (2) font apparaître une répartition granulométrique relativement étroite.

RÉACTION DE $LiFeO_2$ AVEC LES SULFATES. — Dans la plupart des cas examinés, nous avons constaté une substitution très hétérogène fournissant des mélanges de solutions solides correspondant à des compositions variables.

En effet si le sulfate de zinc donne avec le sulfate de potassium des combinaisons fondant à des températures comprises entre 450 et 500°C environ ([3]), les sulfates de manganèse ou de nickel par contre, conduisent avec le même sulfate de potassium à des combinaisons moins fusibles (PF > 600°C) [([4]), ([5])]. Dans ces conditions, nous n'avons plus affaire à une réaction solide-liquide puisque le ferrite de lithium se trouve en contact avec un mélange d'un sel fondu (zinc) et d'un sel solide (manganèse ou nickel).

Discussion des résultats. — La formation des solutions solides de ferrites par réaction de l'oxyde $LiFeO_2$ avec des sels de métaux bivalents fondus conduit à un véritable équilibre entre une phase liquide et une phase solide, équilibre dont nous tenterons de dégager les principales caractéristiques.

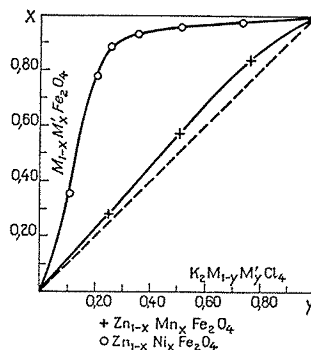



Fig. 1

La réaction de double décomposition est rapide puisque les solutions solides homogènes résultent d'un traitement de 48 h à 600°C; nous avons en effet vérifié que la composition des solides obtenus ne varie pas, aux erreurs d'expérience près, si la durée du traitement est triplée.

Le taux de substitution dans la phase liquide ne correspond pas nécessairement à celui observé dans la phase solide puisque nous avons noté des écarts importants dans le cas des solutions solides renfermant du zinc et du nickel par exemple. Une telle observation doit être comparée à celles que l'on peut faire à propos des équilibres de solubilité des sels dans l'eau, où la composition de la solution ne correspond pas nécessairement à celle de la phase solide qui cristallise.

Par ailleurs nous avons constaté que lors du chauffage à 600°C du ferrite de zinc en présence de chlorure double de nickel et de potassium, une substitution partielle mais homogène du zinc par le nickel est également susceptible de se produire. Des expériences fragmentaires nous permettent de penser que le remplacement total d'un ion métallique par un autre peut résulter d'une série d'échanges successifs conduisant chaque fois à un équilibre entre les phases liquides et solides en présence.

Enfin il convient de souligner que de telles synthèses se produisent avec leur maximum d'efficacité lorsque nous sommes en présence de cet équilibre liquide-solide. Par conséquent les sels choisis doivent fondre à des températures suffisamment basses et ne doivent pas

se décomposer au cours du traitement thermique. C'est précisément pour ces raisons que nous avons été amenés à travailler avec des chlorures doubles de métaux bivalents et en l'absence d'air.

CONCLUSIONS. – En définitive la réaction de l'oxyde $LiFeO_2$ sur un mélange de sels fondus aboutit à 600°C à des solutions solides de ferrites formées de cristallites de taille submicronique. Si dans cette Note, nous nous sommes limités aux cas de quelques solutions solides binaires, un certain nombre d'expériences nous ont montré que la méthode était susceptible d'être étendue non seulement à d'autres solutions solides binaires mais également à des solutions solides ternaires ou quaternaires.

(*) Séance du 21 avril 1975.

(1) B. DURAND et J. M. PÂRIS, *Mémoire précédent*, (à paraître dans *Mat. Res. Bull.*).
(2) B. DURAND, *Thèse*, Lyon, 1975.
(3) I. P. VERESHCHETINA et N. P. LUZHNAYA, *J. Applied Chem.*, U.S.S.R., 24, 1951, p. 165-168.
(4) G. CALCAGNI et D. MAROTTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 45 II, 1915, p. 368-376.
(5) C. MALARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2296-2301.

*Laboratoire de Chimie minérale,*
*U. E. R. de Chimie-Biochimie,*
*Université de Lyon I,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Insertion du tétrafluorure de titane dans le graphite.* Note (*)
de MM. **Éric Buscarlet**, **Philippe Touzain**, **Michel Armand** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Georges Champetier.

Un nouveau composé d'insertion a pu être préparé en chauffant $TiF_4$ et du graphite en atmosphère de chlore. Le produit obtenu, de formule environ $C_{21}TiF_4$, est du troisième stade. Des mesures électrochimiques ont été faites sur une cellule $Li/LiClO_4$ dans du carbonate de propylène/$C_{21}TiF_4$.

Dans une recherche concernant l'étude de nouveaux matériaux d'électrodes [1] pour piles ou accumulateurs à haute densité d'énergie, nous nous sommes intéressés aux composés d'insertions du graphite et en particulier à ceux qui contiennent des fluorures de métaux de transition à degré d'oxydation élevé. Les couples électrochimiques fluorures de métaux de transition/métal réducteur comme le lithium présentent en effet deux avantages : forces électromotrices élevées et grande densité d'énergie spécifique théorique.

L'insertion des fluorures dans le graphite [[2] à [5]] est moins bien connue que celle des chlorures pour lesquelles la littérature non citée ici est volumineuse. C'est pourquoi nous avons étudié, dans un premier temps, l'insertion du tétrafluorure de titane pour lequel aucun travail n'a été publié.

TABLEAU

*Diffractogramme du Produit Graphite*-$TiF_4$ *préparé à* $P_{Cl_2}$ = 25 atm.

| | | $I_c$ = 15,10 Å | |
|---|---|---|---|
| $d_{exp}$ | $I/I_{0\,exp}$ | $d_{cal}$ | 0 0 *l* |
| — | — | 15,10 | 0 0 1 |
| — | — | 7,55 | 0 0 2 |
| 4,99 | $m^+$ | 5,03 | 0 0 3 |
| 3,74 | FF | 3,77 | 0 0 4 |
| 2,99 | F | 3,02 | 0 0 5 |
| — | — | 2,51 | 0 0 6 |
| — | — | 2,15 | 0 0 7 |
| 1,886 | $m^-$ | 1,887 | 0 0 8 |
| 1,671 | f | 1,678 | 0 0 9 |
| 1,506 | f | 1,510 | 0 0 1 0 |
| 1,341 | ff | 1,373 | 0 0 1 1 |
| — | — | 1,258 | 0 0 1 2 |
| 1,229 | ff | — | 1 1 0 du graphite |
| — | — | 1,161 | 0 0 1 3 |
| 1,077 | $m^-$ | 1,079 | 0 0 1 4 |
| — | — | 1,006 | 0 0 1 5 |

Les synthèses ont été effectuées en ampoules scellées de verre « Pyrex » ou de nickel. Nos essais ont montré que, sous vide ou sous atmosphère d'azote, aucune réaction n'a lieu, mais par contre sous pression de chlore et à 300°C de nouveaux composés se forment. Ainsi les produits obtenus à une pression de chlore supérieure à 5 atm donnent des diffractogrammes de rayons X sur lesquels apparaissent deux raies intenses de distances réticulaires

3,74 et 2,99 Å tandis que la raie 002 du graphite à 3,35 Å en est absente. Les données fournies par le diffractogramme d'un produit préparé à $P_{Cl_2} = 25$ atm. à température de l'expérience sont portées sur le tableau. L'ensemble des raies peut être indexé en tenant compte de la structure lamellaire du produit, ce qui conduit à déterminer la valeur de la période $I_c$ du réseau suivant l'axe *c*. Cette valeur $I_c = 15{,}10$ Å permet de calculer pour la couche de fluorure insérée une épaisseur de $15{,}10-(2\times 3{,}35) = 8{,}40$ Å ou $15{,}10-(3\times 3{,}35) = 5{,}05$ Å dans l'hypothèse d'un deuxième ou d'un troisième stade respectivement. Compte-tenu de l'épaisseur évaluée d'une molécule de $TiF_4$ (5,07 Å) en utilisant les rayons atomiques de Pauling, nous concluons à un arrangement en troisième stade.

L'analyse chimique élémentaire conduit à la formule $C_{21\pm 2}TiF_4$ sans qu'il ait été possible de mettre en évidence la présence de chlore. Dans l'air, ce produit est stable à température ordinaire, n'est pas hygroscopique et se décompose par chauffage à 270-280°C.

La f. e. m. obtenue pour la cellule $Li/LiClO_4$ 1 M dans le carbonate de propylène/Composé $C_{21}TiF_4$ est d'environ 2,9 V. La densité d'énergie spécifique théorique de ce couple pour la réduction complète du composé d'insertion est évaluée à 550 Wh/Kg.

La réussite de cette insertion nous conduit à poursuivre l'étude physicochimique et électrochimique de ce composé et à essayer la synthèse d'autres composés du même type.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) M. Armand, *Fast Ion Transport In Solids*, Ed. van Gool, North Holland Pub. Corp., 1973, p. 665.
(2) R. C. Croft et R. G. Thomas, *Nature*, 168, 1951, p. 32.
(3) J. Maire, *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Energy* 2 nd Geneva, 1958, p. 392.
(4) J. M. Lalancette et J. Lafontaine, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, p. 815.
(5) A. A. Opalevski, Z. Kuznetsova et Yu. Chicagov. *Zh. Neorg. Khim. SSSR*, 19, 1974, p. 2071.

E. B., Ph. T. et L. B. :
*Laboratoire d'Adsorption*
*et Réaction de Gaz sur Solides*,
*ERA n°* 368,

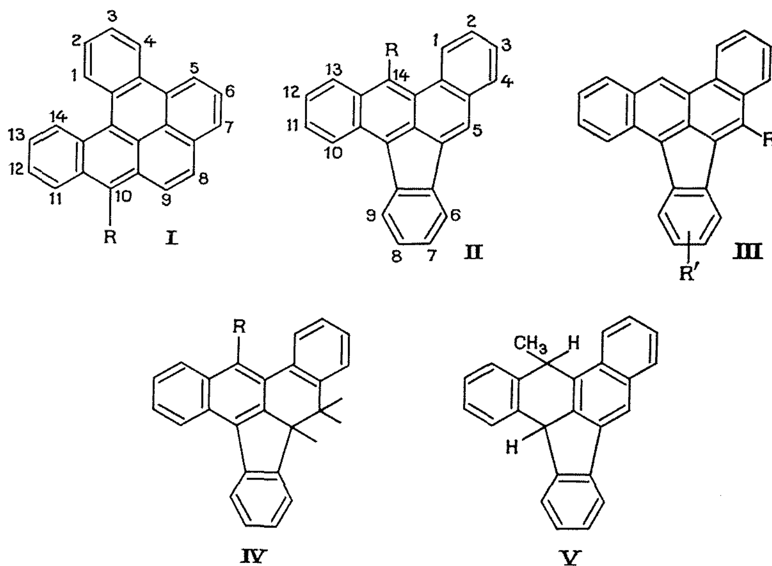
et

M. A. :
*Laboratoire de Cinétique électrochimique minérale*,
*ERA* n° 384.
*Institut national Polytechnique de Grenoble*,
*ENS d'Électrochimie et d'Électrométallurgie*,
*Domaine Universitaire*,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin-D'Hères*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formylation du dibenzo (a, l) pyrène et du dibenzo (a, e) fluoranthène et réduction des aldéhydes formés.* Note (*) de Mme **Odette Périn-Roussel**, MM. **Pierre Jacquignon** et **François Périn**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous étudions la formylation du dibenzo (*a*, *l*) pyrène et du dibenzo (*a*, *e*) fluoranthène, en vue d'accéder aux dérivés méthylés de ces deux hydrocarbures. Une étude de résonance magnétique nucléaire précise de façon irréfutable la structure des différents composés.

Depuis plusieurs années nous étudions les préparations ainsi que les propriétés (physicochimiques, chimiques et biologiques) du dibenzo (*a*, *l*) pyrène (I *a* : R = H) et du et du dibenzo (*a*, *e*) fluoranthène (II *a* : R = H) [(1), (2), (3)].




Ces deux hydrocarbures étant fortement cancérogènes, nous avons, dans l'optique de nos travaux antérieurs, entrepris la synthèse de leurs analogues azotés [(4), (5)]. Cependant, compte tenu de la confusion existant à l'origine entre les molécules (I *a*) et (II *a*), certains points avaient été négligés. Pour cette raison, il nous a paru utile de reconsidérer la préparation de leurs dérivés monométhylés par formylation des hydrocarbures de base suivie d'une réduction.

Le *méthyl*-10 *dibenzo* (*a*, *l*) *pyrène* (I *c* : R = $CH_3$) n'avait jamais été préparé puisque Buu-Hoï et Lavit (6) décrivent en réalité (II *c* : R = $CH_3$). Ils rectifièrent ultérieurement cette affirmation (7) mais de ce fait la formylation de (I *a*) n'avait pas été effectuée. Dans cette Note nous pallions cette lacune en accompagnant nos résultats d'une analyse de

résonance magnétique nucléaire précisant de manière irréfutable la structure des substances isolées.

La technique de Vilsmeier-Haack appliquée à (I *a*) conduit aisément avec un bon rendement au *formyl*-10 *dibenzo* (*a*, *l*) *pyrène* (I *b* : R = CHO) dont la réduction selon Kischner-Wolff permet d'isoler facilement (I *c*). L'examen en RMN de ce dernier permet par comparaison avec le spectre de (I *a*), de constater la disparition du singulet correspondant au proton mésophénanthrénique de l'hydrocarbure de base situé à $8{,}52.10^{-6}$.

Par contre la formylation de (II *a*) se fait moins facilement que précédemment. Ce faible rendement (récupération de l'hydrocarbure de départ) s'explique par le fait, ainsi que le montre la RMN, que c'est la position 14, fortement encombrée, qui est affectée. Les constantes du *formyl*-14 *dibenzo* (*a*, *e*) *fluoranthène* (II *b* : R = CHO) ainsi obtenu, sont analogues à celles décrites par ([6]). En outre, en fin de chromatographie, on isole quelques milligrammes de *deux formyl-dibenzo* (*a*, *e*) *fluoranthènes* auxquels il parait raisonnable d'attribuer respectivement les formules (III *a* : R = CHO, R′ = H) et (III *b* : R = H, R′ = CHO).

En appliquant à (II *a*) la méthode de Rieche ([8]) les rendements ont été meilleurs mais nous nous sommes encore trouvés en présence d'un mélange d'aldéhydes.

La tentative de réduction pour obtenir le *méthyl*-14 *dibenzo* (*a*, *e*) *fluoranthène* (II *c* : R = $CH_3$) a été menée selon trois voies : (*a*) par la *technique de Kischner-Wolff* nous avons isolé une substance dont le spectre RMN révèle qu'elle contient 15 % de (II *c*) et 85 % de (II *a*) montrant ainsi le départ intensif du substituant au cours de la réduction; ce mélange est indémixable et son point de fusion correspond à celui décrit par ([6]). (*b*) par la *technique de Clemmensen* l'expérience précédente est confirmée car la présence de (II *c*) est infime. (*c*) *par hydrogénation directe*, on isole par chromatographie un mélange d'hydrocarbures dont le plus abondant (80 %) est d'après l'analogie de son spectre RMN avec celui du *dihydro*-5.5 *a* *dibenzo* (*a*, *e*) *fluoranthène* (IV *a* : R = H) [([3]), ([9])], le *dihydro*-5.5 *a* *méthyl*-14 *dibenzo* (*a*, *e*) *fluoranthène* (IV *b* : R = $CH_3$). Un second composé (15 %) est le *dihydro*-9 *b*. 14 *méthyl*-14 *dibenzo* (*a*, *e*) *fluoranthène* (V) identifié par le doublet caractéristique du méthyle (couplage avec $H_{14}$); enfin environ 5 % de (II *c*) peuvent être décelés par le signal du $CH_3$ déplacé vers les champs faibles.

Déjà observé chez certains formyl 12 benzanthracènes, le départ du substituant (de même que le faible rendement de la formylation) résulte de l'encombrement stérique important de cette position méso-anthracénique. En raison de l'absence quasi totale de conjugaison du carbonyle avec le noyau aromatique, qui découle de cet encombrement, celui-ci se traduit dans le spectre de RMN de l'aldéhyde (II *b*) d'une part par la présence d'un léger couplage (0,4 Hz) du proton du CHO avec un proton voisin ($H_{13}$) (couplage également présent chez les aldéhydes aromatiques O-substitués) et d'autre part, par la réduction considérable (voire la disparition) des effets habituels (déblindage) sur le déplacement chimique des protons voisins ($H_1$, $H_{13}$).

Formyl-10 dibenzo (*a*, 1) pyrène (I *b*). — On chauffe au bain-marie en agitant pendant 1 h, 715 mg de N-méthyl formanilide, 715 mg de $POCl_3$ et 510 mg de (I *a*). La solution est décomposée par une solution de $CH_3CO_2$ Na. Après traitement on chromatographie sur silice. (*a*) Élution au cyclohexane : (I *a*) récupéré. (*b*) Au cyclohexane-benzène (50/50) permet d'isoler 420 mg de (II *b*) : aiguilles jaune-orangé (benzène) F 205-206° ($C_{25}H_{14}O$ : 330,39; calculé % : C 90,8; H 4,2; trouvé % : C 90,8; H 4,2).

MÉTHYL-10 DIBENZO (*a*, 1) PYRÈNE (I *c*) ; 400 mg de (I *b*) sont chauffés 1 h avec 0,5 ml de $NH_2$-$NH_2$, $H_2O$, 500 mg de NaOH dans 50 ml de diéthylèneglycol. Après traitement et chromatographie sur silice (cyclohexane) on isole 230 mg de (I *c*) recristallisé en aiguilles jaune pâle (cyclohexane) F 182° ($C_{26}H_{16}$ = 316,3; calculé % : C 94,9; H 5,1; trouvé % : C 94,8; H 5,2). Spectre ultraviolet (cyclohexane) $\lambda_{max}$ (log ε) : 209 (4,76); 238 (4,56); 255 (4,32); 271 (4,52); 295 (4,44); 3,06 (4,61); 319 (4,66); 340 (3,92); 383 (4,24); 403 (4,22).

*Spectre RMN.* – $H_{10}$ disparu; $CH_3$ (s) à $3,24.10^{-6}$; $H_1$, $H_4$, $H_5$, $H_{14}$ (m) de 8,84 à $9,25.10^{-6}$; $H_2$, $H_3$, $H_{12}$, $H_{13}$ (m) de 7,64 à $7,80.10^{-6}$; $H_6$, $H_7$ (m) de 7,90 à $8,11.10^{-6}$; $H_8$ (d) à $7,88.10^{-6}$; $H_9$ (d) à $8,30.10^{-6}$, ($JH_8$-$H_9$ : 9,5 Hz) ; $H_{11}$ (m) à $8,57.10^{-6}$ [10].

*Trinitrobenzenate.* – Aiguilles brillantes pourpres (benzène-alcool) F = 213°.

FORMYL-14 DIBENZO (*a*, *e*) FLUORANTHÈNE (II *b*). — 1° Même technique que pour (I *b*) mais avec 500 mg de (II *a*); par chromatographie, on récupère : (*a*) au cyclohexane-benzène (80-20) : 200 mg de (II *a*); (*b*) au benzène 120 mg de (II *b*) : aiguilles jaunes (benzène) F 238°, Litt [6]; F 238°.

*Spectre RMN.* – CHO (d) à $11,08.10^{-6}$ ($JH_{CHO}$-$H_{13}$ = 0,4 Hz); $H_1$ (m) de 8,80 à $8,92.10^{-6}$; $H_2$, $H_3$, $H_{11}$, $H_{12}$ massif de 7,55 à $7,86.10^{-6}$; $H_4$, $H_6$ (m) de 7,97 à $8,12.10^{-6}$; $H_5$ (s) à $8,15.10^{-6}$ (J : $H_5$-$H_1$ faible); $H_7$, $H_8$ (m) de 7,43 à $7,55.10^{-6}$; $H_9$ (m) de 8,35 à $8,46.10^{-6}$; $H_{10}$ (m) de 8,79 à $8,91.10^{-6}$; $H_{13}$ (m) de 9,06 à $9,18.10^{-6}$. (*c*) En fin de colonne 5 mg de microcristaux orangés (éthanol) F 200-204° : mélange des aldéhydes (III *a*) et (III *b*).

2° 750 mg de (I *b*) dissous à 0° dans 70 ml de $CS_2$; on ajoute dans l'ordre 1 g de $SnCl_4$ et 450 mg de dichlorométhyl-butylether [8]. On laisse 30 mn à 0° et 1 h à la température ambiante. On traite et après chromatographie on obtient sensiblement les mêmes résultats qu'au 1°.

MÉTHYL-14 DIBENZO (*a*, *e*) FLUORANTHÈNE (II *c*). — 1° 66 mg de (II *b*), 15 ml de diéthylèneglycol, 100 mg de NaOH, 0,1 ml de $NH_2$-$NH_2$, $H_2O$, sont chauffés et traités selon la technique habituelle. Après chromatographie on isole (cyclohexane-benzène 80-20) 30 mg d'aiguilles jaune orangé (cyclohexane) F 220°.

*Le spectre RMN* indique 15 % de (II *c*) et 85 % de (II *a*).

2° 185 mg de (II *b*) dans 30 ml de toluène avec HCl et du zinc amalgamé. Après 30 mn de chauffage, traitement habituel et chromatographie : aiguilles jaune orangé (cyclohexane) F 225-226° (II *a* impur) et un peu de (II *b*). La disparition du substituant est de près de 100 %.

3° 300 mg de (II *b*) dans 15 ml de $CH_3COOH$ sont hydrogénés directement. Après traitement chromatographie (benzène-cyclohexane) on isole une substance (microcristaux jaune clair du cyclohexane) F 142° (décomp : 120°) dont *le spectre RMN* révèle qu'il est formé de 5 % de (II *c*), 80 % de (IV) et 15 % de (V).

Les spectres de RMN ont été enregistrés à 100 MHz, dans le $CDCl_3$ sur un appareil « Varian » XL 100 par le Dr J. M. Lhoste, Institut du Radium, Orsay.

*En résumé.* – Nous avons aisément obtenu le méthyl-10 dibenzo (*a*, *l*) pyrène *via* le dérivé formylé, mais la formylation du dibenzo (*a*, *e*) fluoranthène s'est avérée difficile et le méthyl-14 dibenzo (*a*, *e*) fluoranthène n'a pu être isolé à l'état pur.

(*) Séance du 21 avril 1975.

(1) N. P. Buu-Hoi, O. Périn-Roussel et P. Jacquignon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3366.

(2) O. Périn-Roussel, F. Périn et P. Jacquignon, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1227.

(3) P. Jacquignon, O. Périn-Roussel, F. Périn, O. Chalvet, J. M. Lhoste, A. Mathieu, B. Saperas, P. Viallet et F. Zajdela, *Canad. J. Chem.*, 1975 (sous presse).

(4) N. P. Buu-Hoi, O. Périn-Roussel et P. Jacquignon, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1, 1972, p. 234.

(5) P. Jacquignon et O. Périn-Roussel, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1, 1973, p. 2311.

(6) N. P. Buu-Hoi et D. Lavit-Lamy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2614.

(7) D. Lavit-Lamy et N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2613.

(8) A. Rieche, H. Gross et G. Hoft, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 93, 1960, p. 8.

(9) F. A. Vingiello et A. K. Youssef, *Chem. Comm.*, 1968, p. 68.

(10) s, singulet; d, doublet; m, multiplet.

*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
*C. N. R. S.,*
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des phosphites d'alcoyles sur une aldonitrone stéroïdique, la* N-*déméthyl* N-*oxy* (5 α) *conénine*-18 (N). Note (*) de MM. **Pierre Milliet** et **Xavier Lusinchi**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les deux types de réaction possibles des phosphites d'alcoyles sur une nitrone, désoxygénation biphilique et addition nucléophile, ont été observés avec une aldonitrone hétérocyclique stéroidique, le premier conduisant à une imine et le second soit à un imino-phosphonate soit à une hydroxylamine O-alcoylée α-phosphonée. Ces trois réactions qui dépendent de la nature du réactif phosphoré et des conditions réactionnelles ont pu être orientées avec une bonne sélectivité.

Les N-oxydes aliphatiques ou hétérocycliques peuvent être désoxygénés par certains dérivés trivalents du phosphore [([1a]), ([2])]. Cette réaction, dite *biphilique*, correspond à un transfert direct de l'oxygène sur le phosphore ([1b]). Ces dérivés sont généralement des réactifs nucléophiles ([1c]). Avec une nitrone, une addition du réactif phosphoré peut donc entrer en concurrence avec la désoxygénation biphilique. La nitrone stéroïdique **1** ([3]) réagit effectivement avec le phosphite de triméthyle ou de triéthyle selon les deux voies possibles. Les réactions effectuées de façon classique au reflux des réactifs phosphorés utilisés comme solvant, conduisent à des mélanges renfermant des composés phosphorés accompagnés de l'imine **2** attendue (55 %) ([4]) dans le cas du phosphite de triéthyle et d'un composé inconnu dans le cas du phosphite de triméthyle. Avec le phosphite de triphényle, au reflux dans le toluène, seule la désoxygénation est observée (83 %).

Avec le phosphite de triméthyle, la réaction a pu être orientée vers la formation unique de dérivés phosphorés dans les conditions suivantes : dans le méthanol au reflux, un excès de phosphite de triméthyle conduit à deux phosphonates épimères en 18 et méthoxylés à l'azote, **3** : F 102°, $[\alpha]_D + 60°$ ($CHCl_3$, $c$ = 1, 1), masse : 439, infrarouge : 1 260 $cm^{-1}$ (P = 0) et **4** : F 106°, $[\alpha]_D + 71°$ ($CHCl_3$, $c$ = 1, 2), masse : 439, infrarouge : 1 235 $cm^{-1}$ (P = 0) (schéma 1).

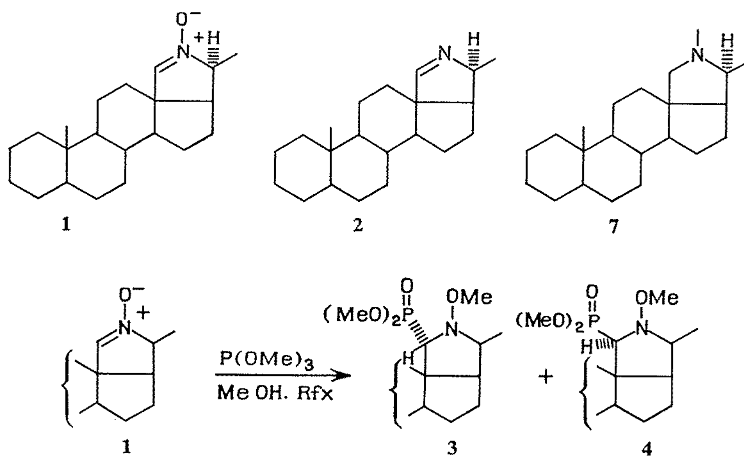



Schéma 1

Au reflux du phosphite de triméthyle contenant 10 % d'acide acétique un seul composé est obtenu, qui correspond à l'iminophosphonate **5**, F 117-118°, $[\alpha]_D + 29°$ ($CHCl_3$, $c = 1, 2$), masse : 407, infrarouge : 1 255 $cm^{-1}$ (P = 0), 1 $560^{-1}$ (C = N) (schéma 2).

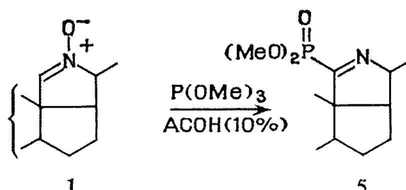



Schéma 2

La structure de ces composés est confirmée par les données suivantes : Les spectres de masse des phosphonates **3** et **4** ne contiennent pratiquement, à côté du pic moléculaire de faible intensité, qu'un pic de base correspondant à la perte du groupement phosphoré O = P $(OMe)_2$ (*m/e* 330) ce qui est en accord avec la fixation de ce groupement en α de l'azote. Par contre, la fragmentation de l'iminophosphonate **5** est peu sélective et le pic de base correspond à la perte du fragment O = P $(OMe)_2CN$ (*m/e* 272) en accord avec le rattachement du groupement phosphoré au carbone d'une imine. Le spectre de RMN de l'iminophosphonate **5** contient des signaux correspondant aux méthoxy du phosphonate dont les hydrogènes sont couplés au phosphore (1 *d* à $3,79 . 10^{-6}$, J = 11 dans $CDCl_3$ et 2 *d* à 3,52 et $3,59 . 10^{-6}$, J = 11 dans $C_6D_6$), le dédoublement des signaux dans $C_6D_6$ est à rattacher à une inéquivalence des deux méthoxy. Celle-ci se retrouve avec le dérivé **3** (1 *t*, rapport 1-2-1, à $3,78 . 10^{-6}$, J = 10,5 dans $CDCl_3$, 2 *d* à 3,46 et $3,71 . 10^{-6}$, J = 10,5 dans $C_6D_6$) et le dérivé **4** (2 *d* à 3,78 et $3,82 . 10^{-6}$, J = 11). Les spectres des dérivés **3** et **4** contiennent de plus un singulet correspondant au méthoxy fixé sur l'azote et un doublet correspondant à l'hydrogène en 18 couplé au phosphore (dans $CDCl_3$, pour le dérivé **3** 1 *s* à $3,50 . 10^{-6}$ et 1 *d* à $3,38 . 10^{-6}$, J = 22, pour le dérivé **4** 1 *s* à $3,68 . 10^{-6}$ et 1 *d* à $3,10 . 10^{-6}$, J = 14). Les structures relatives des deux épimères ont été attribuées selon un critère exposé plus loin et ne sont que probables.

La formation des épimères **3** et **4** peut être interprétée par une addition du phosphite de triméthyle sur la nitrone, suivie d'une substitution nucléophile sur le méthyle du phosphonium **6** intermédiairement formé (schéma 3).

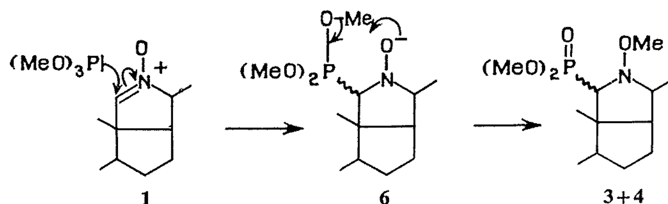



Schéma 3

L'iminosphosphonate **5** ne provient pas des épimères **3** et **4** par perte de méthanol. Ces derniers sont en effet stables dans les conditions d'obtention de l'iminophosphonate (phosphite de triméthyle contenant 10 % d'acide acétique). Il peut être supposé qu'en

présence d'acide acétique les intermédiaire **6** sont protonés et que la déméthylation du phosphonium est effectuée par l'anion acétate. L'hydroxylamine résultante perdrait plus facilement de l'eau que les dérivés **3** ou **4** ne perdraient du méthanol.

La caractérisation des dérivés phosphorés **3**, **4** et **5** permet d'analyser en partie les résultats obtenus par action du phosphite de triméthyle seul qui conduit à un mélange contenant l'iminophosphonate **5** (30 %) et un des phosphonates saturés (12 %), l'autre n'étant décelable qu'à l'état de traces. On peut, sur ces données, proposer la structure **3** pour l'épimère isolé. Les deux épimères **3** et **4** sont en effet stables dans les conditions de la réaction. L'épimère formé résulte donc d'une réaction stéréosélective qui doit s'effectuer par la face α du stéroïde, la moins encombrée ([5]). Des composés analogues ont été obtenus par action du phosphite de triéthyle. Avec ce dernier réactif une quantité appréciable (55 %) de l'imine **2** est obtenue. Cette imine ne se retrouve pas dans le produit brut de l'action du phosphite de triméthyle. La présence d'un singulet à $2,52.10^{-6}$ dans le spectre de RMN de ce produit peut correspondre au N-méthyle d'une structure immonium et suggère une méthylation à l'azote de l'imine **2** formée dans un premier temps. En accord avec cette hypothèse, du milieu brut de la réaction réduit par le borohydrure de sodium dans l'éthanol ont pu être isolés 25 % de conanine **7** ([6]).

Ces résultats établissent donc que l'action d'un phosphite de trialcoyle sur une nitrone se traduit par une addition du réactif pour conduire à des phosphonates azotés et par une désoxygénation en imine. Cette dernière est favorisée dans le cas d'un réactif plus électrophile tel que phosphite de triphényle ([7]). Dans le cas étudié, la désoxygénation est supprimée en présence d'un acide ou d'un solvant protique.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) A. J. Kirby et S. G. Warren, *The Organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, 1967 (*a*), p. 92, (*b*) p. 91, (*c*) p. 32, (*d*) p. 37.

(2) A. L. Katritsky et J. M. Lagowski, *Chemistry of the Heterocyclic N-oxides*, Academic Press, New York, 1971.

(3) X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 177.

(4) J. Parello, R. Beugelmans, P. Milliet et X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5087; J. Einhorn, C. Monneret et Qui Khuong-Huu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 296.

(5) J.-P. Jeanniot, X. Lusinchi, P. Milliet et J. Parello, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 401; J.-P. Alazard et X. Lusinchi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1814.

(6) V. Cerny et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 4015.

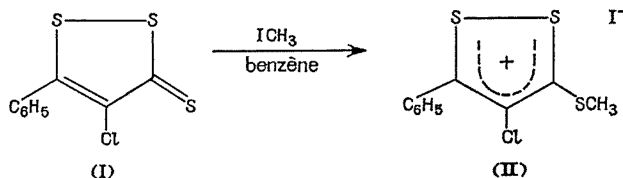
(7) F. Ramirez et A. Aguair, *J. Amer. Chem. Soc.*, Abstracts of 134th Meeting, 1958, p. 42 N.

*Institut de Chimie des Substances naturelles*
*du C. N. R. S.*,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

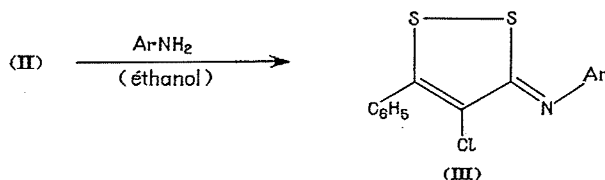
CHIMIE ORGANIQUE. — *N-aryl chloro-4 phényl-5 dithiole-1.2 imines-3.* Note (*) de MM. **Yao N'Guessan** et **Jean Bignebat**, présentée par M. Henri Normant.

Les iodures de chloro-4 méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1.2 ylium réagissent avec les arylamines conduisant aux N-aryl chloro-4 phényl-5 dithiole-1.2 imines-3. Le chlore substituant le noyau dithiolique en exalte le caractère électrophile et rend la réaction effective avec les arylamines ortho et métasubstituées.

Les iodures de chloro-4 méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1.2 ylium (II) sont obtenus par action de l'iodure de méthyle dans le benzène sur les chloro-4 phényl-5 dithiole-1.2 thiones-3 (I) [(1), (2)].




La réaction des arylamines avec les iodures (II) est plus générale qu'avec leurs homologues non chlorés [(3), (4), (5)]. Il semble en effet que ces derniers ne réagissent pas ou réagissent difficilement sur les arylamines ortho ou métasubstituées. Dans notre cas les iodures (II) opposés à l'orthotoluidine, la métatoluidine, l'orthoanisidine notamment, ont conduit à des résultats satisfaisants.

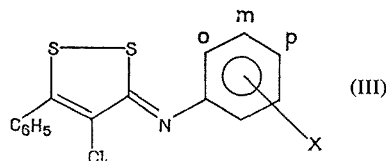



Les imines (III) sont obtenues en agitant pendant 1 h, à la température ordinaire, une suspension éthanolique d'iodure (II) et d'amine en poids égaux. Ce sont des composés jaunes bien cristallisés. Les perchlorates (IV) proviennent de l'action de l'acide perchlorique sur l'imine préalablement dissoute dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle (cristaux jaunes).

TABLEAU I

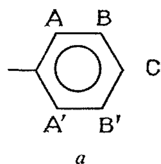
| | Ar | F (°C) (III) | Rdt (III) | F (°C) (IV) |
|---|---|---|---|---|
| *a*............. | $C_6H_5$ | 113-114 | 72 | 265-268 |
| *b*............. | *p*-$CH_3C_6H_4$ | 104-105 | 97,5 | 239-240 |
| *c*............. | *o*-$CH_3C_6H_4$ | 130-132,5 | 61 | 266-269 |
| *d*............. | *m*-$CH_3C_6H_4$ | 87-88 | 79,5 | 198-201 |
| *e*............. | *p*-$CH_3OC_6H_4$ | 111-112 | 70 | 256-258 |
| *f*............. | *o*-$CH_3OC_6H_4$ | 136-137 | 48 | 193-195 |

Tableau II

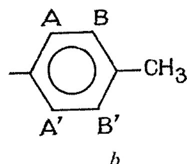


(III)

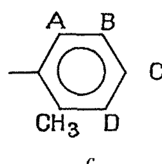
| Composés | $C_6H_5$ | $CH_3$ | $CH_3O$ | Interprétation du groupement N-arylé |
|---|---|---|---|---|
| *a* | 7,5 (s) $H_{m,p}$<br>7,53 (m) $H_o$ | – | – | 6,9 à 7,4 multiplet correspondant à un système AA'BB'C (m) |
| *b* | 7,48 (s) $H_{m,p}$<br>7,52 (m) $H_o$ | 2,26 (s) | – | Système AA'BB' interprété en AB ($A_2B_2$) :<br>$J_{AB} + J_{AB} = J_{A'B'} + J_{A'B} = 9$ Hz<br>$J_A = J_{A'} = 7{,}01$ Hz; $J_B = J_{B'} = 7{,}17$ Hz |
| *c* | 7,5 (s) $H_{m,p}$<br>7,54 (m) $H_o$ | 22,2 (s) | – | 6,9 à 7,18 multiplet correspondant à un système ABCD (m) |
| *d* | 7,54 (5 H : massif) | 2,36 | – | $H_o$ singulet masqué par le massif à 6,95<br>système ABC composant deux groupes de raies<br>6,95 (massif) de 7,15 à 7,28 (multiplet : trois raies fines) |
| *e* | 7,5 (s) $H_{m,p}$<br>7,54 (m) $H_o$ | – | 4,58 | Système AA'BB' interprété en AB ($A_1B_1$) :<br>$J_{AB} + J_{AB'} = J_{A'B'} + J_{A'B} = 9$ Hz<br>$J_A = J_{A'} = 7{,}08$; $J_B = J_{B'} = 6{,}90$ |
| *f* | multiplet<br>centré à 7,5<br>(5 H : massif) | – | 3,83 | Système ABCD formant un massif centré sur $7{,}01.10^{-6}$ (4 H) |



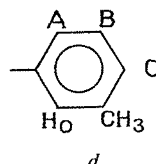
*a*



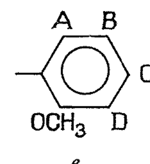
*b*



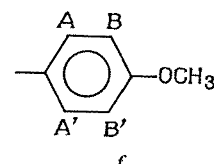
*c*



*d*



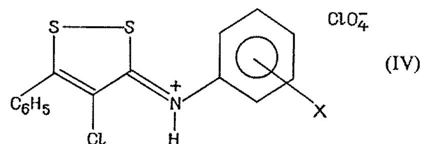
*e*



*f*

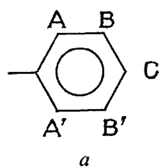
(*) Solvant : $CDCl_3$.

TABLEAU III

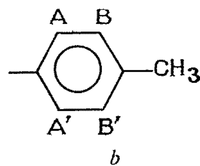



(IV)

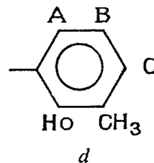
| Composés | $C_6H_5$ | $CH_3$ | $CH_3O$ | H | Interprétation du groupement N-arylé |
|---|---|---|---|---|---|
| *a* ............................. | 7,60 | – | – | 8,51 | 7,0 à 7,48 multiplet correspondant au système AA′BB′C (m) |
| *b* ............................. | 7,61 | 2,33 | – | 9 | Système AA′BB′ interprété en $A_2B_2$ : $J = J_{AB} + J_{AB'} = J_{A'B'} +_{A'B} J = 9$ Hz $J_A = J_{A'} = 7,29$; $J_B = J_{B'} = 7,11$ |
| *d* ............................. | 7,61 | 2,35 | – | 5,96 | $H_o$ et le système ABCD se manifestent sous la forme de quatre raies situées à : 6,93; 7,08; 7,22 et 7,35. Rien ne permet de situer $H_o$ avec certitude. |
| *e* ............................. | 7,65 | – | 3,80 | 8,2 | Système AA′BB′ interprété en $A_2B_2$ : $J = J_{AB} + J_{AB'} = J_{A'B'} + J_{A'B} = 9$ Hz $J_A = 7,24$; $J_B = 7,08$ |
| *f* ............................. | 7,61 | – | 3,84 | 9,15 | Système ABCD se manifestant sous la forme d'un doublet situé à 7,12 et 7,28. |



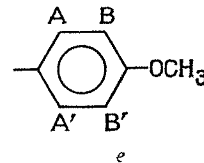
*a*



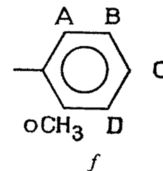
*b*



*d*



*e*



*f*

(*) Solvant : DMSO-$D_6$.

Les caractéristiques des N-aryl chloro-4 phényl-5 dithiole-1.2 imines-3 ainsi que celles de leurs perchlorates (IV) sont rassemblées dans le tableau I. Tous ces composés ont fourni des analyses élémentaires satisfaisantes.

Les spectres infrarouges des imines (III) et de leurs perchlorates (IV) ont été enregistrés à partir de leurs dispersions dans KBr.

Nous donnons dans l'ordre les nombres d'onde attribués à : $C = N^{(III)}$, $C = N^{(IV)}$, $NH^{(IV)}$, $ClO_4^-$ : *a* : 1 570, 1 525, 3 200, 1 100; *b* : 1 564, 1 525, 3 150, 1 090; *c* : 1 564, 1 525, 3 160, 1 100; *d* : 1 568, 1 525, 3 150, 1 100; *e* : 1 555, 1 530, 2 970, 1 100; *f* : 1 575, 1 535, 2 940, 1 100 ($cm^{-1}$).

Les vibrations des C=N conjugués avec un cycle peuvent difficilement être isolées des vibrations C=C de ce cycle. Les valeurs mentionnées dans le tableau II doivent être comprises comme formant un tout, caractéristique de la molécule étudiée [6].

Les caractéristiques des spectres de RMN des imines et perchlorates d'imines sont rassemblées dans les tableaux II et III.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) Y. N'Guessan et J. Bignebat, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1821.

(2) A. Luttringhaus et U. Schmidt, *Chem. Ztg.*, 77, 1953, p. 135.

(3) A. Luttringhaus et U. Schmidt, *Brit. Pat.*, 1952, 730058.

(4) U. Schmidt, A. Luttringhaus et F. Hubinger, *Ann. Chem.*, 631, 1960, p. 138.

(5) G. W. Smith, *J. Molec. Spectr.*, 12, n° 2, 1964.

(6) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, J. Wiley and Sons, New York, 1964, p. 270.

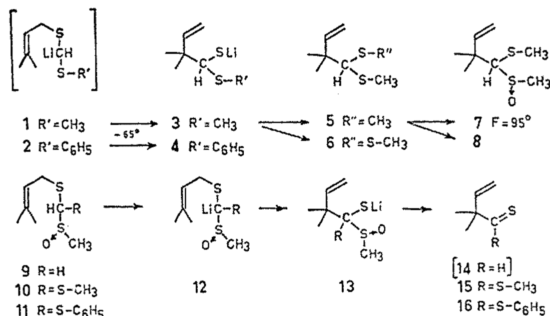
*Laboratoire de Chimie organique II,*
*U. E. R. de Chimie,*
38, *boulevard Michelet,*
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des carbanions de sulfures β, γ-éthyléniques portant en α' un groupe méthylsulfinyle. Effets de la température sur leur stabilité et leur réarrangement sigmatropique [2.3]. Nouvelle synthèse de dithioesters; formation transitoire du diméthyl-2.2 butène-3 thial et étude des produits qui en sont issus.* Note (*) de MM. **Victorin Ratovelomanana**, **Chanh Huynh** et **Sylvestre Julia**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction des disulfures de méthyle ou de phényle avec le carbanion lithié (**12**, R = H) conduit selon la température soit aux monooxydes d'orthothioformiates **10** ou **11**, soit aux dithioesters **15** ou **16**.

La transposition sigmatropique [2.3] du carbanion (**12**, R = H) conduit essentiellement à des produits **18** et **19** qui peuvent être considérés comme étant issus de la condensation du thioaldéhyde du titre avec le carbanion (**12** R = H).

Une Note précédente ([1]) avait porté sur la stabilité à basse température du carbanion (**12**, R = H). Parmi les réactifs électrophiles possibles, nous avons examiné l'action des disulfures. La réaction du disulfure de méthyle avec le carbanion (**12**, R = H) est lente et demande 3 h à −65°, puis 18 h à 0° pour donner 37 % de monooxyde d'orthothioformiate **10** ([2]). Si cette réaction est effectuée d'abord à −65°, puis à 0° pendant 10 h et enfin à 18° pendant 6 h, on obtient 47 % de dithioester de méthyle **15** ([3]). Il est probable qu'au fur et à mesure de sa formation, le produit intermédiaire **10** a subi un échange hydrogène-métal avec le carbanion de départ (**12**, R = H) pour donner le carbanion tertiaire (**12**, R = $S-CH_3$). Cet échange est facilité par l'acidité de l'hydrogène concerné qui est plus grande pour **10** que pour **9**. Le carbanion tertiaire (**12**, R = $S-CH_3$) conduit ensuite par sigmatropie [2.3] au thiolate (**13**, R = $S-CH_3$). Ce dernier subit enfin une élimination de méthanesulfénate de lithium pour donner le dithioester **15**. La réaction du disulfure de phényle avec le carbanion (**12**, R = H) est beaucoup plus rapide; après 10 mn à −65°, elle donne après hydrolyse 54 % de monooxyde d'orthothioformiate **11** ([2]). Ce dernier, traité par un équivalent de DIAL dans le THF à −65° pendant 1 h, a donné le carbanion (**12**, R = $S-C_6H_5$). Ce dernier après hydrolyse par l'eau lourde, a donné le composé deutérié correspondant ([2]). Mais si la solution de ce carbanion (**12**, R = $S-C_6H_5$) est réchauffée d'abord à 0° pendant 2 h puis à 18° pendant 24 h, on obtient 18 % de dithioester de phényle **16** ([2]).



Nous avons aussi déterminé la température à laquelle le carbanion lithié (**12**, R = H) pouvait donner la transposition sigmatropique [2.3] normalement attendue en raison de sa structure. Ce carbanion [issu de (**9**, R = H) avec $CH_3Li$ et TMEDA] a été trouvé être stable après 2 h à −65°. Mais en laissant remonter la température jusqu'à 0° puis en la maintenant à 0° pendant 15 mn, on obtient après traitement par de l'iodure de méthyle 16 % de sulfoxyde **7**, F = 95° (2) ainsi que deux isomères (50 %) du composé **18** (2).

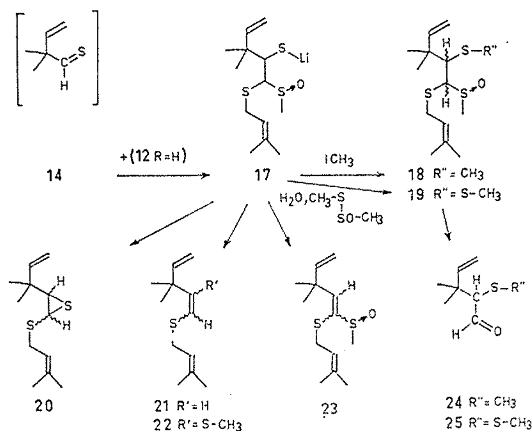
La structure du sulfoxyde **7** est assurée :

— par sa transformation directe en dinitro-2.4 phénylhydrazone (2.4-DNP), F = 137° du diméthyl-2.2 butène-3 al;

— et par sa préparation à partir du dithioacétal **5**. Ce dernier avait été obtenu (4) par la voie **1** → **3** → **5**. L'oxydation ménagée a transformé le dithioacétal **5** en un mélange séparable de deux isomères, l'un liquide **8** et l'autre cristallisé **7**, $F_{\text{seul ou mélange}} = 95°$. Ces deux isomères sont différenciés en RMN par les déplacements chimiques de leur proton tertiaire respectivement $\delta_{TMS}^{CDCl_3} = 3,58$ et 3,10.

Les deux isomères de **18** sont bien caractérisés par leurs propriétés spectrales et sont chacun transformés directement en 2.4-DNP, F = 150° (2) du méthylthio-2 diméthyl-3.3 pentèn-4 al **24**.

Ainsi, le carbanion lithié (**12**, R = H) a subi un réarrangement sigmatropique [2.3] pour donner (**13**, R = H). Seulement une petite partie de ce dernier a pu être piégée par méthylation pour donner **7**. Il est possible que cet isomère **7** provienne de la méthylation du plus stable des deux isomères normalement attendus pour un composé tel que (**13**, R = H). L'isomère le moins stable de ce thiolate de lithium pourrait subir une élimination de $CH_3-SO-Li$ (5) pour conduire au thioaldéhyde **14** (6). Mais ce thioaldéhyde n'a pu être isolé en raison de sa réactivité exceptionnelle, au fur et à mesure de sa formation *in situ* il réagit avec le carbanion de départ (**12**, R = H) pour donner l'intermédiaire **17**.




Ce dernier enfin par méthylation conduit à deux isomères du composé **18**. Au sujet de la formation de **17**, il est intéressant de noter qu'il y a eu C-addition sur le groupe thioaldéhyde, alors que l'addition de la plupart des nucléophiles carbonés sur les thiocétones est généralement thiophile (7).

Si une solution de carbanion lithié (**12**, R = H) est préparée de la même manière que précédemment puis hydrolysée, on obtient un mélange séparable (40 %) de deux

isomères du composé **19** [2]. Ils sont chacun transformés en 2.4-DNP, F = 137° [2] du méthyldithio-2 diméthyl-3.3 pentèn-4 al **25**. L'aldéhyde **25** [2] a lui-même été obtenu par hydrolyse acide des composés **19**. Pour expliquer la formation des composés **19**, il est raisonnable de supposer :

– que le méthylsulfénate de lithium formé en même temps que le thioaldéhyde **14** à partir de l'intermédiaire (**13**, R = H), a donné par hydrolyse de la lithine et du thiolsulfénate $CH_3-S-SO-CH_3$;

– et que ce dernier est responsable de la transformation du thiolate **17** en composés **19**.

On sait en effet que les arylsulfénates de lithium donnent par hydrolyse acide des arylsulfénates de thiols [8] Ar – S – SO – Ar. Nous avons vérifié:

– que $CH_3-S-SO-CH_3$ est un bon agent de méthanethiolation des thiolates de lithium [9];

– qu'une suspension éthérée de $CH_3-SO-Li$ (préparée par action du méthyllithium sur $CH_3-S-SO-CH_3$) traitée par une solution d'un thiolate R – SLi dans le THF, donne après hydrolyse le disulfure $R-S-S-CH_3$. Par exemple, **3** a ainsi donné 60 % de trisulfure **6** [2].

Enfin l'essai suivant nous a donné quelques indications sur la stabilité de l'intermédiaire **17** à 60°. Une solution de carbanion lithié (**12**, R = H) a été préparée par action de 1,1 équivalent de DIAL à – 65° sur le sulfoxyde **9** dans le THF. On fait ensuite monter lentement la température jusqu'à + 60°. Après 20 mn à cette température, on refroidit à – 30° et traite par de l'iodure de méthyle, on isole finalement :

– 18 % de l'isomère minoritaire **18** déjà obtenu plus haut;

– 11 % du composé **23** [2] avec la chaîne isoprényle E par rapport au groupe sulfoxyde et 2 % de l'autre isomère;

– 16 % d'un mélange des deux épisulfures **20** [2];

– 23 % d'un mélange (7/3) des deux thioéthers vinyliques **21** [2] qui sont caractérisés par leur transformation en 2.4-DNP, F = 123° [2] du diméthyl-3.3 pentèn-4 al [10].

– et enfin 5 % du mélange des deux isomères de **22** [2].

Les épisulfures **20** se sont formés par élimination de $CH_3-SO-Li$ à partir de **17** [11]; les thioéthers vinyliques **21** dérivent des épisulfures **20** par perte de soufre. Enfin les composés **22** et **23** sont issus d'éliminations classiques, l'une d'acide méthanesulfénique à partir de **18** (ou de **17**) et l'autre de sulfure de lithium à partir de **17**.

Nos résultats actuels et antérieurs [4] rendent vraisemblable l'hypothèse de la formation transitoire du thioaldéhyde **14** non énolisable à partir des carbanions (**12**, R = H) et **2**. L'évolution de ce thioaldéhyde dans le milieu réactionnel a donné divers produits qui ont permis de caractériser quelques propriétés chimiques de cette fonction très réactive encore actuellement peu connues [12].

(*) Séance du 28 avril 1975.

[1] C. HUYNH, V. RATOVELOMANANA et S. JULIA, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 00.

[2] Tous les composés mentionnés dans ce travail ont été purifiés par CCM et ont donné des spectres infrarouge, de RMN et de masse conformes à leurs structures. Les rendements indiqués ne sont pas encore optimisés.

[3] Dont les constantes de RMN sont identiques à celles indiquées pour le même dithioester obtenu par une voie différente : J. E. BALDWIN et J. A. WALKER, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1972, p. 354.

(4) S. JULIA, V. RATOVELOMANANA et C. HUYNH, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 371.

(5) Des β-éliminations d'anions alkylsulfénates à partir de carbanions situés en β de sulfoxydes ont déjà été décrites : *voir* réf. (11) et J. E. HOFMAN, T. J. WALLACE; P. A. ARGABRIGHT et A. SCHRIESHEIM, *Chem. and Ind. London*, 1963, p. 1243; G. A. RUSSELL et H. D. BECKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963; p. 3407; M. FELDMAN, S. DANISHEFSKY et R. LEVINE, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4322; B. G. JAMES et G. PATTENDEN, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1971, p. 1015 et 1973, p. 145; *J.C.S. Perkin*, I, 1974, p. 1195 et 1204.

(6) Le même thioaldéhyde **14** a déjà été signalé au cours d'un travail antérieur (4) comme étant formé à partir de **4** et piégé sous forme de composé d'addition de **4** sur **14**. Dans ce cas, la sigmatropie **2** → **4** était trop rapide à —65° pour permettre l'addition du carbanion **2** sur le thioaldéhyde.

(7) *Voir* par exemple les additions thiophiles sur les thiocétones de lithiens : P. BEAK et J. W. WORLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 597; de magnésiens : D. PAQUER et J. VIALLE, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 589; du méthylure de diméthylsulfoxonium : D. LECADET, D. PAQUER et A. THUILLIER, *ibid.*, 276, série C, 1973, p. 875.

(8) E. VINKLER et F. KLIVENYI, *Internat. J. Sulfur. Chem.*, 8, 1973, p. 111; N. ISENBERG et M. GRDINIE, *ibid.*, 8, 1973, p. 307.

(9) V. RATOVELOMANANA et S. JULIA, Résultats non publiés.

(10) P. CRESSON, *Bull. Soc., chim. Fr.*, 1964, p. 2618 et 2629.

(11) Des réactions de γ-élimination de sulfoxydes ont déjà été observées : R. BAKER et M. J. SPILETT, *Chem. Comm.*, 1966, p. 757; M. CHAYKOVSKY et E. J. COREY, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 254; C. WALLING et L. BOLLYKY, *ibid.*, 28, 1963, p. 256.

(12) *Voir* une préparation récente de thioaldéhydes : H. G. GILES, R. A. MARTY et P. DE MAYO, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1974, p. 409 et des revues par D. PAQUER, *Internat. J. Sulfur Chem.*, (B), 7, 1972, p. 269, 8, 1973, p. 173.

*Équipe de Recherche du C. N. R. S.,*
*Laboratoire de Chimie,*
*École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Compartimentation des polyphénols présents dans les feuilles et les chloroplastes d'angiospermes : mise en évidence par extraction progressive.*

Note (*) de M. **Bernard Monties**, présentée par M. Georges Champetier.

On peut extraire certains polyphénols des feuilles et des chloroplastes, isolés d'angiospermes, sous forme de fractions successives (compartiments) en utilisant des séquences de solvants différents. Les particularités de ce phénomène de compartimentation sont précisées dans le cas du Melon et de la Tomate.

Les polyphénols ne sont pas répartis uniformément dans les cellules foliaires. On a rapporté, depuis longtemps [(1), (2)] l'accumulation de certains d'entre eux dans les vacuoles ou des organites non chlorophylliens; ces observations ont été confirmées [(3), (4)]. Cependant, ces résultats ne permettent pas d'exclure la présence de ces substances dans les autres parties de la cellule et, en particulier, dans les chloroplastes. Nous avons pu mettre en évidence la présence systématique de polyphénols (dérivés d'acides hydroxycinnamiques et de flavonoïdes) dans les chloroplastes isolés en milieu aqueux (5); ce résultat a été confirmé depuis [(6), (7), (8)].

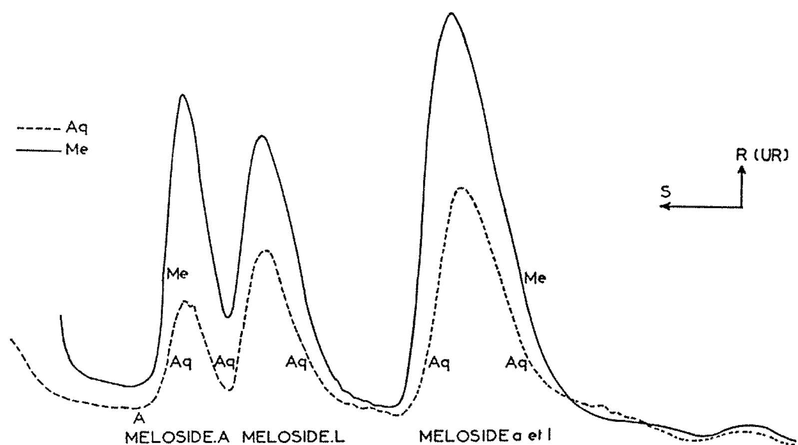
Ces données, concernant la localisation intracellulaire des polyphénols, permettent de supposer l'existence de différentes associations moléculaires entre polyphénols et structures cellulaires. Nous avons essayé de mettre en évidence de telles associations par extraction progressive à l'aide de solvants. Nous avons ici recherché l'existence d'un *phénomène de compartimentation* qui se caractérise par le fait qu'un *même* polyphénol peut être extrait par deux solvants *différents* employés *successivement*.

Le protocole de l'extraction progressive à l'aide de solvants a été décrit précédemment (9). Les feuilles (0,1 à 0,2 g) ou les chloroplastes (0,5 à 1 g) lyophilisés, broyés dans du sable lavé (25 ml), sont placés dans une colonne à chromatographie. Les pigments liposolubles sont extraits en totalité par 250 ml de pentane contenant 2 % de méthanol. Les polyphénols peuvent ensuite être extraits par du méthanol (200 ml) puis de l'eau (100 ml).

Dans le cas du Melon (*Cucumis melo Lin., var. Doublon Risser*) nous avons constaté que les extraits méthanoliques et aqueux des feuilles et des chloroplastes contiennent chacun les quatre flavonosides (mélosides A, L, *a*, *l*) que nous avons identifiés par ailleurs [(10), (11)]. Nous avons vérifié que les extractions par le méthanol ou l'eau sont complètes et que le résultat ne dépend ni du mode, ni de la vitesse d'extraction. En employant de l'éther éthylique comme premier solvant d'extraction, nous avons obtenu le même résultat à partir de feuilles fraîches : les extraits méthanoliques et aqueux obtenus successivement contiennent dans tous les cas les quatre mélosides. Il est donc probable qu'il existe une compartimentation des mélosides dans les feuilles et les chloroplastes de Melon et que ce phénomène n'est pas un simple artéfact de lyophilisation.

Nous avons donc cherché à préciser l'origine de cette compartimentation. Nous avons tout d'abord constaté que l'addition aux feuilles, lors du broyage, de composés *solubles* capables de modifier l'état des polyphénols (phosphates mono ou disodique, aluminate

ou borate de sodium, sérumalbumine ou polyvinylpyrrolidone) ne permet pas de modifier les quantités relatives des mélosides présents dans les deux compartiments. Nous avons cependant constaté que l'on peut reconstituer ces deux compartiments en lyophilisant les extraits aqueux ou méthanoliques en présence des résidus *insolubles* des feuilles ou des chloroplastes. Ces deux groupes de résultats permettent de supposer que, tout au moins dans le cas du Melon, le phénomène de compartimentation résulte d'une interaction entre les mélosides et les structures insolubles des feuilles ou des chloroplastes [11].




Comparaison par réflectométrie dans l'ultraviolet des mélosides présents dans les extraits méthanoliques (« compartiment méthanol ») et les extraits aqueux (« compartiment eau ») des feuilles de Melon.

Extraits méthanoliques (Me) et aqueux (Aq) repris dans le méthanol (50 µl/mg feuille).

Séparation : deux chromatographies successives (Cell MN 300 - acide acétique 1 %).

Charge : Me = 15 µl/cm; Aq = 45 µl/cm.

Dosage : par réflectométrie sur couche mince en unités relatives (R) selon le sens de balayage et des migrations successives (S).

Ensuite nous avons comparé les différents mélosides présents dans les compartiments extraits des feuilles et des chloroplastes (*fig.*). Les résultats d'une telle analyse sont présentés dans le tableau I; ils sont exprimés en équivalent de rutine qui est utilisée comme étalon lors du dosage réflectométrique sur couche mince [13]. Nous avons constaté, 1° que la quantité totale présente dans les chloroplastes ne représente en moyenne que 1 % de celle contenue dans les feuilles, 2° que les quantités relatives des deux compartiments

TABLEAU I

*Compartimentation des polyphénols des feuilles et chloroplastes de Melon*

| Méloside (µg rutine pour 100 mg de matière sèche) | Feuilles | | Chloroplastes | |
|---|---|---|---|---|
| | Compartiment méthanol | Compartiment eau | Compartiment méthanol | Compartiment eau |
| A et L ............ | 4 650 | 200 | 26,5 | 1,2 |
| *a* et *l*.............. | 4 800 | 160 | 56,2 | 1,8 |
| Total ............. | 9 450 | 360 | 83 | 3 |

extraits des feuilles et des chloroplastes sont voisines, 3° que les proportions relatives des différents mélosides dans les deux compartiments « méthanol » et « eau » (*fig.*) sont différentes, 4° que les chloroplastes sont relativement enrichis en mélosides *a* et *l* par rapport aux mélosides A et L.

Nous avons ensuite recherché l'existence d'une compartimentation des polyphénols de la Tomate (*Lycopersicum esculentum, Mill., var. Marmande*). Nous avons constaté, tant dans les feuilles que dans les chloroplastes isolés, que la compartimentation concerne principalement l'acide chlorogénique et ses homologues : la rutine est presque exclusivement présente dans les « compartiments méthanol » (extraits méthanoliques). Nous avons caractérisé les polyphénols par chromatographie et par électrophorèse haute-tension sur couche mince et nous les avons dosés par réflectométrie. Les résultats sont présentés dans le tableau II : les proportions relatives de rutine et d'acide chlorogénique présentes dans ces différents compartiments sont voisines, mais les chloroplastes isolés de Tomate sont relativement enrichis en rutine par rapport aux autres polyphénols présents dans les feuilles.

TABLEAU II

*Compartimentation des polyphénols des feuilles et chloroplastes de Tomate*

| Polyphénols (µg rutine pour 100 mg de matière sèche) | Feuilles | | Chloroplastes | |
|---|---|---|---|---|
| | Compartiment méthanol | Compartiment eau | Compartiment méthanol | Compartiment eau |
| Rutine ............. | 80 | 8,5 | 7,0 | 0,7 |
| Acide chlorogénique . | 10,5 | 22,5 | 1,0 | traces (moins de 0,5) |

Nous avons ensuite obtenu des résultats analogues avec les polyphénols des feuilles et chloroplastes isolés du Blé (*Triticum aestivum L., var. Florence Aurore*). Il existe une compartimentation de seulement certains des nombreux dérivés de flavonosides et acides hydroxycinnamiques présents dans les feuilles. Cependant les chloroplastes sont relativement enrichis en un seul de ces polyphénols dont les propriétés chromatographiques sont voisines de celles de l'acide chlorogénique.

De plus, nous avons observé une compartimentation analogue de certains anthocyanosides des feuilles de Maïs (*Zea maïs*) et de Tomate dans lesquelles on avait induit une accumulation d'anthocyanes par carence azotée.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que le phénomène de compartimentation des polyphénols est général. Il convient de rappeler que certains tanins condensés, qui ne sont pas nécessairement insolubles dans le méthanol absolu, ne peuvent être extraits qu'au moyen de solvants aqueux ([14]). Cette donnée confirme encore la généralité du phénomène de compartimentation et conduit à rechercher son éventuelle signification physiologique. L'existence dans les feuilles de *Mentha arvensis* de deux compartiments de dérivés d'acides hydroxycinnamiques extractibles respectivement par l'éthanol, puis par l'eau, et métabolisés à des vitesses différentes au cours de la lignification ([15]) pourrait être un premier indice de l'importance physiologique de ce phénomène.

Enfin il convient de remarquer que l'équipement polyphénolique des chloroplastes isolés de Melon, de Blé et de Tomate est différent de celui des feuilles [(5), (11)]. La même observation a été rapportée chez deux variétés d'Avoine (7). Ces derniers résultats joints au fait qu'il existe dans les chloroplastes des enzymes capables de synthétiser des polyphénols [(11), (16), (17)] permet de supposer que l'accumulation de certains polyphénols dans les chloroplastes résulte de l'existence d'un métabolisme particulier à ces organites. Il paraît donc essentiel de souligner l'importance de ces effets de localisation à côté de ceux de compartimentation mis en évidence dans ce travail.

(*) Séance du 21 avril 1975.

(1) M. Mirande, *Comptes rendus*, 163, 1916, p. 368-371.
(2) M. A. Mirimanoff, *Rev. Cytol. Cytoph. Vég.*, 4, 1938, p. 115-118.
(3) P. Delaveau et R. R. Paris, *J. Pharm. Belge*, 27, 1972, p. 57-70.
(4) Y. Charrière-Ladreix, *J. Microscopie*, 17, 1973, p. 299-311.
(5) B. Monties, *Bull. Soc. franç. Physiol. Vég.*, 15, 1969, p. 29-45.
(6) W. Oettmeier et A. Heupel, *Z. Naturforschg.*, 28 C, 1973, p. 717-721.
(7) C. Weissenbock et V. Schneider, *Z. Pflanzenphysiol.*, 73, 1974, p. 23-35.
(8) J. N. Siedow et A. San Pietro, *Arch. Bioch. Bioph.*, 164, 1974, p. 145-155.
(9) B. Monties, *Proc. II Int. Cong. Photosynthesis*, 2, 1971, p. 1681-1686; 3 Vol. Édit. G. Forti, Pub. : Junck, Hollande.
(10) B. Monties, *Com. "I. U. P. A. C." Int. Symposium "Chemistry in Evolution and Systematics"*, Strasbourg, 1972.
(11) B. Monties, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Université de Paris-Sud, n° 1410, Orsay, INRA Ed., 1975.
(12) B. Monties, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1465.
(13) B. Monties, *Bull. Groupe Polyphénols*, 4, 1973, 9 pages.
(14) J. Goldstein et T. Swain, *Phytochem.*, 2, 1963, p. 371-383.
(15) W. Majak et G. H. N. Towsers, *Phytochem.*, 12, 1973, p. 2189-2195.
(16) B. Gestetner et E. Conn, *Arch. Bioch. Bioph.*, 163, 1974, p. 617-624.
(17) K. Saito, *Biochem. J.*, 144, 1974, p. 431-432.

*Laboratoire de Chimie biologique*
*et de Photophysiologie, INRA,*
*Institut national agronomique,*
78850 *Thiverval Grignon.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation thermodynamique d'une isotherme d'adsorption déterminée par une méthode de chromatographie frontale.* Note (*) de MM. **Jean Briant** et **Dominique Belot**, présentée par M. Edmond A. Brun.

Un cycle réversible est proposé pour l'interprétation thermodynamique globale de l'adsorption de soluté sur solide à partir de solution, déterminée par une méthode de chromatographie frontale. Il permet la détermination de la variation d'enthalpie libre correspondant à la réaction d'adsorption. Des exemples de calculs sont donnés.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit une méthode de dosage de la quantité adsorbée d'un soluté sur un solide, par chromatographie frontale. Nous proposons ici une interprétation globale du phénomène permettant de déterminer la variation d'enthalpie libre du système produite par l'adsorption. Les conditions expérimentales qui ont été décrites correspondent à un état initial où le solide adsorbant (alumine) baigne dans un solvant pur et à un état final où ce solide est en équilibre avec la solution après adsorption du soluté, tandis que la solution contenant la fraction adsorbée est passée de la concentration de départ à une concentration nulle. Pour calculer la variation d'enthalpie libre entraînée par la « réaction d'adsorption » nous avons imaginé un cycle réversible où l'état initial et final sont les mêmes que dans notre expérience. Ce cycle comprend cinq étapes. A chacune d'elles correspond une variation d'enthalpie libre $\Delta G_1 - \Delta G_2$, etc. (*fig.* 1).

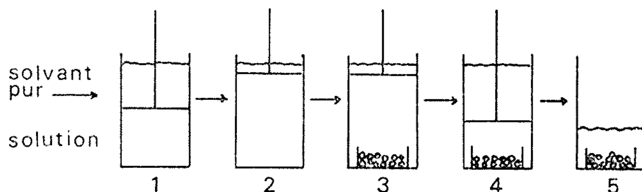



Fig. 1.

*Première étape.* — On suppose qu'au départ la solution est mise dans un flacon cylindrique. Au-dessus est placé du solvant pur séparé de la solution par une membrane, perméable au solvant uniquement, solidaire d'un piston. La solution est mise en équilibre avec le solvant par une compression de la solution jusqu'à sa pression osmotique d'équilibre $P_o$. (On néglige la compressibilité des liquides).

Il y correspond la variation d'enthalpie libre

$$\Delta G_1 = V_1 (P_o\text{-}P_a),$$

où $V_1$ est le volume de la solution de départ et $P_a$, la pression atmosphérique.

*Deuxième étape.* — Quand l'équilibre est atteint, on laisse le piston se déplacer de manière réversible, jusqu'à atteindre la pression atmosphérique, le solvant traversant continuellement la paroi semi-perméable, et cela, théoriquement, jusqu'à dilution infinie de la solution ($V_2$ volume de la solution varie de $V_0$ à l'infini).

Pour cette étape

$$\Delta G_2 = \int_{P_0}^{P_a} V_2 \, dP.$$

*Troisième étape.* — Quand le piston est à « l'infini » la concentration dans la solution est pratiquement nulle, on peut alors mettre le solide trempant dans du solvant au contact de cette solution sans créer de phénomène irréversible.

Dans ce cas

$$\Delta G_3 = 0.$$

*Quatrième étape.* — On recomprime la solution de manière réversible jusqu'à ce que la concentration dans la solution soit égale à celle de départ. Le solvant ressort de la partie inférieure du système au travers de la paroi semi-perméable, la solution se concentre en

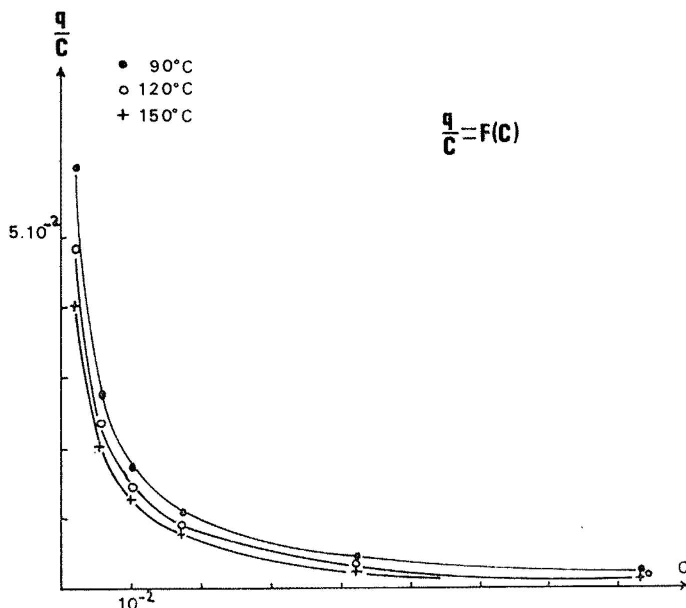



Fig. 2

soluté et en même temps, ce dernier s'adsorbe en partie sur le solide. Il en résulte que, au cours de la compression, pour un même volume de solution, la pression osmotique à l'intérieur du système est inférieure à celle correspondant au même volume $V_2$ dans la deuxième étape. Dans cette étape le volume de la solution $V_4$ varie de l'infini à $V_5$ où la concentration dans la solution est égale à celle de départ.

Dans ce cas

$$\Delta G_4 = \int_{P_a}^{P_0} V_4 \, dP.$$

*Cinquième étape.* — Quand la solution a atteint la pression de départ, on enlève le solvant au-dessous du piston et on décomprime la solution. On a obtenu une solution

de même concentration qu'au départ en équilibre avec un solide recouvert des molécules de soluté.

Dans ce cas

$$\Delta G_5 = (P_a - P_o) V_5.$$

Dans chacune de ces étapes on a fait abstraction des potentiels chimiques car à chaque fois le bilan correspondant à leur variation est nul.

Le bilan total peut s'écrire :

$$\Delta G = (P_o - P_a)(V_1 - V_5) + \int_{P_o}^{P_a} (V_2 - V_4)\, dP.$$

Dans cette expression, le premier terme correspond à la variation d'enthalpie libre de la phase liquide où le volume $(V_o - V_5)$ de solution est passé de la concentration de départ à la concentration nulle. Le deuxième terme correspond à la variation d'enthalpie libre du solide avec sa couche adsorbée.

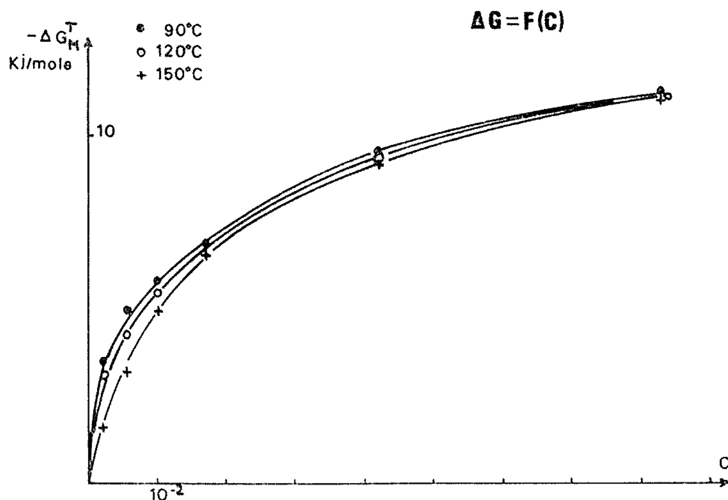



Fig. 3

Pour un gramme de solide, où $q$ serait le nombre de molécules fixées et C la concentration de la solution (en nombre de moles par unité de volume), on peut écrire :

$$\Delta G = (P_o - P_a)\frac{q}{C} + \int_{P_o}^{P_a} \frac{q}{C}\, dP.$$

Dans le cas d'une solution idéale diluée, $(P_o - P_a) = RTC$ :

$$\Delta G = RT\,q - RT\int_0^C \frac{q}{C}\, dC,$$

et, par mole adsorbée

$$\Delta G^M = RT - \frac{RT}{q}\int_0^C \frac{q}{C}\, dC.$$

Si on appelle $\Delta\gamma$ la variation d'enthalpie libre du solide par unité de surface et A son aire spécifique (par gramme), il vient :

$$\Delta\gamma = -\frac{RT}{A}\int_{0}^{C}\frac{q}{C}\,dC \text{ (équation de Gibbs).}$$

Il est possible à partir d'une isotherme d'adsorption $q = f(C)$, de tracer la courbe $q/C = f(C)$ pour les solutions idéales, $q/C = f(P_o)$ pour les autres en mesurant la pression osmotique.

De ces courbes une intégration graphique permet de calculer la variation d'enthalpie libre de la solution et du solide, et la variation d'énergie libre de surface de celui-ci.

Sur les figures 2 et 3 ont été représentés les résultats relatifs à l'adsorption sur alumine de type $\eta$ et de surface spécifique 170 $m^2/g$, de l'adipate d'octyle dans du dodécane à 90, 120 et 150°C.

Les isothermes correspondent à des résultats obtenus avec l'appareillage décrit dans une Note précédente (1).

La figure 2 représente les courbes $q/C = f(C)$ pour les trois températures. La limite de chaque courbe, lorsque C tend vers zéro est obtenue, soit à partir de la pente à l'origine et de l'isotherme $q = f(C)$, soit en ajustant les points obtenus aux faibles concentrations à une courbe de type Langmuir.

Sur la figure 3 est représentée l'évolution de l'enthalpie libre molaire totale en fonction de la concentration de la solution pour les trois températures.

On remarquera que pour l'ester considéré la variation d'enthalpie libre totale tend vers une limite aux fortes concentrations; il semble que cette limite est la même pour les différentes températures étudiées. Aux faibles concentrations, une variation d'affinité en fonction de la température apparaît.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) J. Briant, D. Belot et J.-C. Hipeaux, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1161.

*Institut français du Pétrole,*
*Division Applications,*
1 *et* 4, *avenue de Bois Préau,*
92502 *Rueil-Malmaison.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dissociation de barrières de Lomer et tétraèdres de défauts d'empilement observés dans les métaux CFC écrouis.* Note (*) de MM. **Marc Condat** et **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La dissociation asymétrique d'une barrière de type Lomer-Cottrell est proposée pour expliquer la formation de « tétraèdres » de défauts d'empilement par déformation des métaux et alliages CFC à faible énergie de défaut d'empilement.

La seule explication de la formation des tétraèdres de défauts d'empilement que l'on observe dans les métaux CFC écrouis, à faible énergie de défaut d'empilement, est celle qu'ont proposée Loretto et coll. [([1]), ([2]), ([3])] puis plus récemment Clarebrough ([4]). Le mécanisme proposé par ces auteurs repose sur la création d'une boucle de Frank triangu-

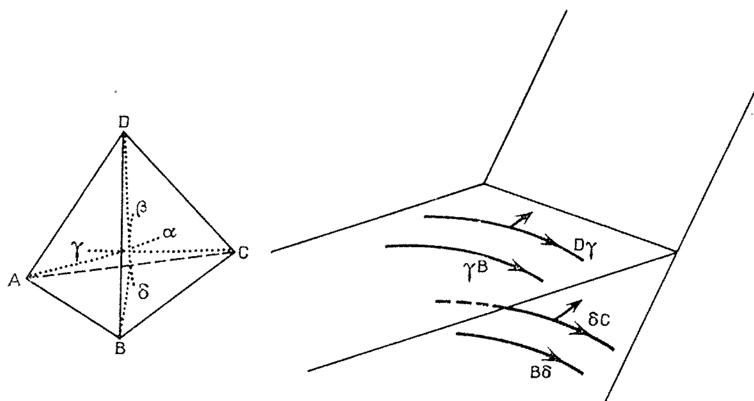



Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Tétraèdre de Thompson.

Fig. 2. — Dislocations dissociées avant la réaction de combinaison.

laire obtenue par élimination d'un cran de grande dimension aux cours d'un glissement dévié (ce cran peut être en l'occurence une barrière de Lomer). Le tétraèdre résulterait lui-même de la boucle de Frank.

Trois remarques s'imposent à propos de ce mécanisme : Tout d'abord les contraintes doivent fournir une énergie importante pour la recombinaison nécessaire au glissement dévié lorsque l'énergie de défaut d'empilement est faible. Une deuxième objection plus importante est que l'on a jamais observé de boucles de Frank triangulaires mais toujours des tétraèdres [([1]), ([5])] et ce, même dans le cas où l'énergie de défaut d'empilement est assez élevée (cuivre par exemple); ou dans le cas où l'on observe des boucles triangulaires par trempe et recuit. Enfin le mécanisme de Loretto suppose que la partie coin de la dislocation, ou la barrière de Lomer, n'est pas dissociée.

De plus dans la quasi-totalité des cas portés à notre connaissance ces tétraèdres possèdent une morphologie bien particulière par rapport à leurs homologues préparés par trempe et recuit : ils se présentent comme étant tous coupés de la même façon par la surface de la feuille observée au microscope électronique, et ne possèdent que trois faces. Le mécanisme que nous proposons permet de lever ces objections.

DISSOCIATION DE BARRIÈRES DE LOMER. — Nous considérons la formation d'une barrière déjà envisagée par Loretto et provenant du déplacement des mêmes dislocations que la barrière de Lomer classique, mais en sens inverse (*fig.* 2).

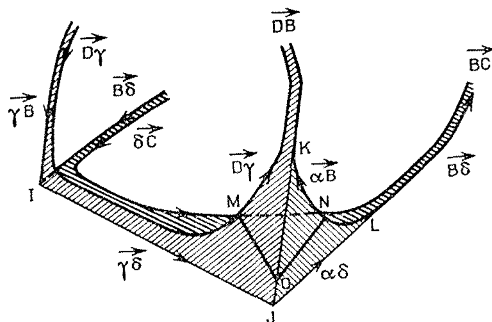



Fig. 3. — Barrière dissociée.

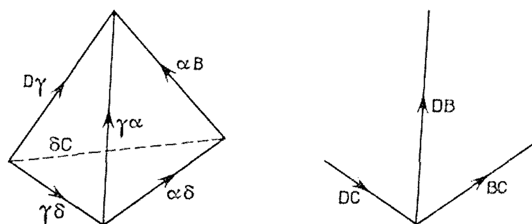
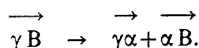



Fig. 4. — Modèle de dissociation autour du point J.

Les dislocations de vecteurs de Burgers $\overrightarrow{BC}$ et $\overrightarrow{DB}$ (par référence au tétraèdre de Thompson de la figure 1) sont dissociées par les partielles $\overrightarrow{B\delta}$ et $\overrightarrow{\delta C}$ d'une part, et $\overrightarrow{D\gamma}$ et $\overrightarrow{\gamma B}$ d'autre part. Elles forment une barrière où la répulsion des partielles restantes par la stair-rod de vecteur $1/3 \langle 110 \rangle$ ne compense pas l'attraction mutuelle des deux Shockley et la barrière, comme l'a montré Whelan [7] se recombine. Mais elle se dissocie spontanément selon le mécanisme de Lomer-Cottrell en deux dislocations de Shockley $\overrightarrow{D\gamma}$ et $\overrightarrow{\gamma C}$ et une stair-rod $\overrightarrow{\gamma\delta}$ (*fig.* 3).

A l'extrémité J de la barrière une relaxation de l'énergie peut être envisagée compte tenu du fait que les dislocations $\overrightarrow{\gamma B}$ et $\overrightarrow{B\delta}$ attractives tendent par combinaison à allonger la longueur de la dislocation stair-rod $\overrightarrow{\gamma\delta}$ et de ce que les contraintes obligent les disloca-

tions $\overrightarrow{DB}$ et $\overrightarrow{BC}$ à se trouver dans le plan DBC au voisinage de J : l'une des deux dislocations de Shockley $\overrightarrow{\gamma B}$ par exemple, voisine de la direction BD, se dissocie en une stair-rod et une dislocation de Shockley selon la réaction



$$\overrightarrow{\gamma B} \rightarrow \overrightarrow{\gamma\alpha}+\overrightarrow{\alpha B}.$$

La dislocation $\overrightarrow{\alpha B}$ se recombine alors avec $\overrightarrow{B\delta}$ qui l'attire pour donner une stair-rod $\overrightarrow{\alpha\delta}$. La figure 3 indique la forme que peut prendre la barrière en J.

En I par contre la barrière ne peut se dissocier de la même façon : il faudrait dans le plan ADC former une dislocation de Franck $\overrightarrow{\beta B}$ d'énergie plus élevée et qui ne se déplacerait dans ce plan que par montée.

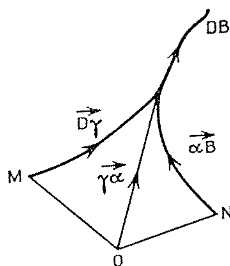



Fig. 5. — Dièdre de défauts d'empilement.

La contrainte appliquée peut donc conduire à la formation de trois défauts d'empilement étendus par déplacement des points K et L. Il sera alors possible d'observer ces défauts d'empilement si la surface de la feuille observée coupe le défaut au voisinage de IK et L. Les dislocations de Shockley peuvent disparaître à la surface et l'on observe alors un trièdre de défauts d'empilement qu'on pourra confondre avec un tétraèdre complet. On peut remarquer qu'il n'est pas question qu'une boucle triangulaire puisse se former par ce mécanisme.

Du point de vue énergétique l'attraction des dislocations $\overrightarrow{\beta\alpha}$ et $\overrightarrow{\gamma\alpha}$ par exemple semble devoir empêcher la formation du trièdre JIKL. Nous avons évalué dans un modèle simplifié l'énergie, en utilisant les formules de de Wit [6] d'une configuration régulière IJKL (*fig.* 4) où toutes les dislocations ont une direction $\langle 110 \rangle$ et bien entendu une longueur identique notée L. Nous avons comparé les énergies $E_d$ de la configuration, où les dislocations sont dissociées, et $E_r$, où elles sont recombinées (*fig.* 4 *b*). Nous trouvons une expression (en ergs) :

$$E_r - E_d = A.L.\left(B.\ \mathrm{Log}\,\frac{2L}{k} - C\right) - D.\gamma.L^2,$$

avec $A = 7{,}6.10^{-5}$, $B = 0{,}583$, $C = 2{,}62$, $D = 1{,}3$.

$\gamma$ est l'énergie de défaut d'empilement et $k$ une distance reliée au rayon du cœur. On a pris pour paramètre de la maille 4 Å et pour module de cisaillement $4.10^{11}$ erg/cm$^2$. Le module de Poisson a été pris égal à 0,3.

La différence $E_r - E_d$ peut être positive si l'énergie de défaut d'empilement n'est pas trop élevée. La valeur limite de $\gamma$ n'est pas déterminée avec précision puisque $k$ est assez mal défini. On trouve $\gamma \leqq 30$ ou 40 erg/cm$^2$. Des valeurs élevées de L sont obtenues pour $\gamma \leqq 10$ erg/cm$^2$ ce qui est l'ordre de grandeur de ce que l'on peut observer expérimentalement.

La preuve du mécanisme que nous invoquons est difficile à apporter puisque les défauts intermédiaires n'ont pu être observés; et, les valeurs numériques satisfaisantes obtenues pour L et pour $\gamma$ sont peut être fortuites. Cependant des défauts pouvant résulter de la coupure du défaut de la figure 3 par un plan MNO devraient pouvoir être observés et donner naissance à un ensemble de deux défauts d'empilement décrits par la figure 5.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) M. H. Loretto, L. M. Clarebrough et R. L. Segall, *Phil. Mag.*, 11, 1965, p. 459.
(2) M. H. Loretto, *Phil. Mag.*, 12, 1965, p. 125.
(3) M. H. Loretto et A. Pavey, *Phil. Mag.*, 17, 1968, p. 553.
(4) L. M. Clarebrough, *Phil. Mag.*, 30, 1974, p. 1295.
(5) E. Bollinger, *Thèse*, Paris, 1974.
(6) R. de Wit, *Phys. Stat. Sol.*, 20, 1967, p. 575.
(7) M. J. Whelan, *Proc. R. Soc.*, A 249, 1958, p. 114.

*Laboratoire de Métallurgie structurale*
*des Alliages ordonnés,*
*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n°* 221,
*École nationale supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion sélective du cuivre et de l'arsenic dans les vitraux rouges médiévaux. Étude quantitative de la concentration du cuivre pour des « plaqués » de techniques différentes.* Note (*) de Mme **Martha Spitzer-Aronson**, présentée par M. Ivan Peychès.

Diffusion sélective du cuivre et de l'arsenic incorporé comme réducteur dans un « plaqué » rouge. Cas particulier de forte teneur d'Arsenic avec modification, le long du trajet d'exploration du rapport As/Cu. Les régions de maximum As/Cu correspondent à la précipitation du cuivre métal et apparition des zones noires.

Pour une bonne transparence des vitraux rouges au cuivre, les verriers anciens superposaient les couches rouges et incolores (1). Donc, en plus de difficultés chimiques et thermiques, ils affrontaient le très difficile et long travail en-dehors de l'atmosphère réductrice

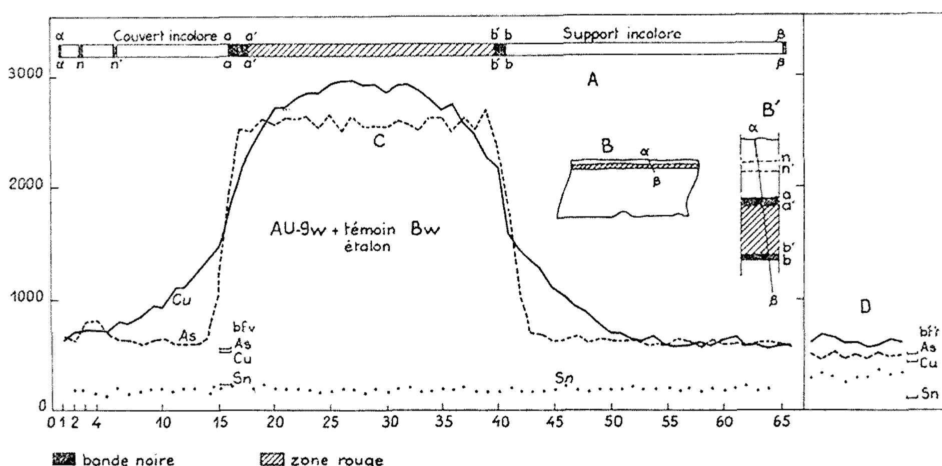



Fig. 1. — *AU-9 w + B w*

(A) Succession des couches colorées vues par microscope sur trajet α → β de l'impact microsonde, $g = 310$, $n$ et $n'$ = lignes noires, $aa'$ et $bb'$ = couches noires;

(B) Coupe perpendiculaire $g = 5$;

(B') Coupe perpendiculaire, détail avec α → β, $g = 200$;

(C) La courbe du nombre de coups et les bruits de fond (*bfv*) pour Cu-$K_\alpha$, As-$K_\alpha$, Sn-$L_\alpha$;

(D) Nombre de coups et bruits de fond (*bft*) pour Cuivre, arsenic, étain, sur *B w*, témoin-étalon.

des fours et le risque de l'oxydation du cuivre et de la décoloration du verre, surtout au tout début du Moyen-Age avec des rouges à nombreuses couches alternées.

Il nous fallait supposer que dans un des deux bacs à verre fondu (2) (celui avec le cuivre), ils ajoutaient des réducteurs. En ce qui concerne le rôle réducteur du Fer, de l'Arsenic et de l'Etain, à la lumière de la science moderne, des travaux intéressants se sont succédés

dès le XIX<sup>e</sup> siècle (3). Ce qui nous a conduite à chercher en plus du cuivre – dans les couches rouges de chaque échantillons, – en répétant sur divers types d'appareils, avec des pas de quelques microns – la présence d'agents réducteurs. Mais pour la plupart des vitraux médiévaux, étudiés l'absence totale (ou la présence d'infimes quantités) d'arsenic et d'étain, est évidente.

Dès le début du XV<sup>e</sup> siècle s'établit quelque similitude dans la technique des « plaqués » et dans l'uniformité de leur rouge, tel qu'il est vu par transparence. Pourtant l'étude attentive au microscope optique des lames fines (1/10 mm) en coupe perpendiculaire, révèle de grandes différences, insoupçonnées mais confirmées par l'étude à la micro-

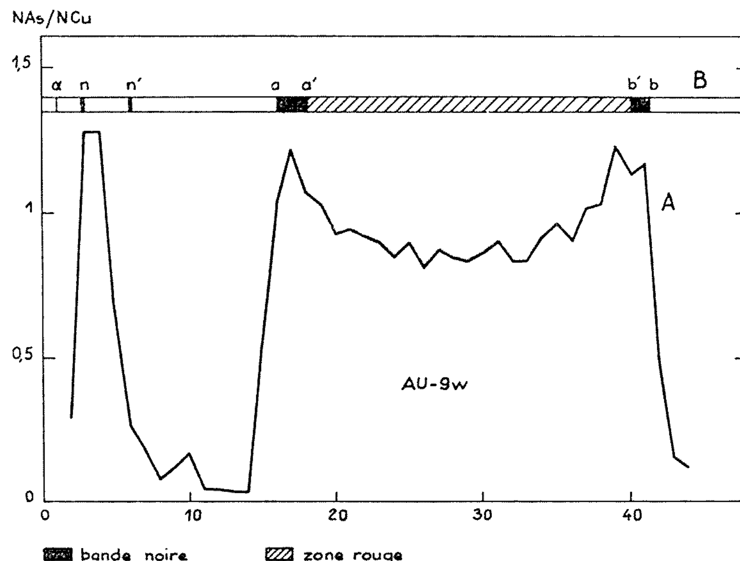



Fig. 2. – Rapport As/Cu entre le nombre de coups au-dessus du bruit de fond, pour l'arsenic et le cuivre, en fonction de la position de l'impact.

sonde électronique à rayons X, qui permet la compréhension de cause à effet de ces particularités. Il est intéressant de constater à quel point la distribution de la couleur dans les verres fut déterminée par des variations de techniques.

Pour les vitraux contenant Cu et As nous avons choisi un cas particulier où la teneur en arsenic est très importante, ce qui permet de mettre en évidence la grande différence entre la distribution du cuivre et celle de l'arsenic. C'est l'échantillon *AU-9 w* qui est un « plaqué » (fin XV<sup>e</sup>, début XVI<sup>e</sup> siècle) d'un beau rouge intense, vu par transparence. En coupe perpendiculaire l'examen au microscope montre, entre le « couvert-incolore » de 135 μ et le « support-incolore » de 4 400 μ, deux zones noires de l'ordre de 6-10 μ, enserrant la couche rouge de 115 μ d'épaisseur. Si on se rapporte aux conclusion d'un travail d'Atma Ram et S. N. Prasad, (4) la précipitation colloïdale du $Cu^+$ est d'un beau rouge tandis que celle du Cu métal (sous forte réduction) est noirâtre.

L'étude sur microsonde montre la présence presque constante d'une forte teneur en arsenic, strictement liée aux limites optiques de la zone colorée noir-rouge-noir, au-delà

desquelles sa chute de concentration est brusque. Par contre la courbe du cuivre commence sa chute un peu avant la fin du rouge et, à l'endroit du noir, laisse deux petites régions (*aa'* et *bb'*) où l'appauvrissement en cuivre alors que l'arsenic est encore à son maximum (qui est grand dans AU-9 *w*), crée une forte réduction. Ainsi l'originalité de cette courbe de diffusion est dans la modification du rapport As/Cu qui devient dans les couches noires supérieur au rapport As/Cu de la couche rouge (*fig.* 1).

As/Cu est ici le rapport entre le nombre de coups au-dessus du bruit de fond pour l'arsenic et nombre de coups au-dessus du bruit de fond pour le cuivre. Ce rapport donne à un facteur constant près (le même pour tout l'échantillon) le rapport des concentrations des deux éléments arsenic et cuivre (*fig.* 2).

On peut noter aussi en plein couvert-incolore, où les deux termes du rapport sont faibles, une exaltation de ce rapport qui coïncide avec la présence d'une ligne noire *n*. Il ne s'agit pas d'une couche mais d'un simple filet assez près de la surface supérieure de l'échantillon. Une deuxième ligne noire voisine *n'* qui se trouve à quelques dizaines de microns plus en profondeur, ne coïncide pas avec une telle augmentation de As/Cu; le flot d'électrons de la sonde ne pénètre pas jusqu'à ce niveau et ne provoque donc pas d'émission de photons X venant de cette profondeur.

ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA TENEUR EN CUIVRE POUR DIVERS ÉCHANTILLONS. — Une mesure de la teneur en cuivre faite pour nous au laboratoire des Monuments Historiques de Champs, à l'aide d'un spectrographe d'absorption atomique, sur un verre moderne *Bw* contenant du cuivre, et rouge dans la masse, nous a permis d'utiliser ce verre comme étalon (après essais d'adaptation dans le même porte-échantillons en concomitance avec les coupes de vitraux, chaque fois sans changer de vide et dans les mêmes conditions de travail de la sonde).

*Bw* contient de l'étain mais pas d'arsenic, il ne permet pas une mesure quantitative de ce dernier élément. Sa teneur en cuivre est de $830.10^{-6}$.

En comparant le nombre de coups au-dessus du bruit de fond pour le cuivre, en se servant de B*w* comme témoin et avec les échantillons : *AU*-9 *w*, *LY*-3 *w* et *LY*-4 *w*, on a pour la teneur en cuivre 10 100, 7 050, $8\,200.10^{-6}$.

CONCLUSIONS. — *AU*-9 *w*, cas particulier de forte teneur d'arsenic, confirme le rôle réducteur de cet élément par son rouge intense, ses bandes noires et sa très grande teneur en cuivre, de $10\,100.10^{-6}$. Il offre un exemple d'une de ces techniques où une équipe de verriers, à la recherche d'un beau rouge, ont essayé l'excès d'arsenic et ont obtenu un beau rouge en ajoutant empiriquement à son maximum d'efficacité le rapport As/Cu. Ils ne se doutaient pas de l'existence des deux fines zones noires, qui 400 ans plus tard, révèleront la dangereuse limite de réduction vers le noircissement de tout le verre, où ils se trouvaient. D'ailleurs ils ont dû risquer souvent des verres rouges voilés de noirâtre.

Mais en dehors de tels cas particuliers, la recherche systématique d'éléments réducteurs incorporés au verre à colorer en rouge au Moyen-Age, nous a conduite à constater leur absence. Force nous est de conclure que les verriers anciens obtenaient la réduction et la précipitation colloïdale du cuivre (avec coloration rouge), *surtout* par une conduite thermique spéciale de la recuisson et réussissaient (quand ils le pouvaient) ce que les anglo-saxons appellent le « striking ».

(*) Séance du 21 avril 1975.

([1]) M. Spitzer-Aronson, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1437.

([2]) G. Frenzel, *E. Frodl-Kraft*, Ref. CVMA, Erfurt, Oest. Zeit., 1962.

([3]) P. Ebel-Dinglers, *Polyt. J.*, 213, 1874; p. 53, 131, 401 et 497; J. Sawai et J. Kubo, *J. Soc. Chem. Ind.*, Japan, Suppl. 40, 1937, p. 89-B; I. Peychès, Verres et Refrac, *Congrès Inst. Verre*, 25, n° 4-5, 1971, p. 173-175; E. Frémy et G. Clémandot, *Comptes rendus*, 22, 1846, p. 339; Ch. Lauth et G. Dutailly, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1888, p. 596; W. A. Weyl, *J. Soc. Glass Techn.*, 29, 1945, p. 370; A. A. Ahmed et G. M. Ashour, 10e *Congrès Verre*, Kyoto, 1974.

([4]) Atma Ram et S. N. Prasad, *Centr. Glass* et *Ceram. Res. Inst. Bull.*, 1962.

*Laboratoire de Physique corpusculaire,*
*Collège de France,*
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE DES SOLIDES. – *Le fluoronitrure* $Fe_4N_3F_3$. Note(*) de MM. **Bernard Tanguy**, **Michel Pezat**, **Aaron Wold** et **Josik Portier**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de l'ammoniac sur $FeF_3$ conduit à un fluoronitrure inédit $Fe_4N_3F_3$ de structure bixbyite. Les propriétés magnétiques de $Fe_4N_3F_3$ ont été étudiées entre 4,2 et 500 K.

Au cours de publications antérieures nous décrivions la préparation et quelques propriétés de fluoronitrures de terres rares [(1), (2)]. Il nous a paru intéressant d'étendre ce travail aux éléments 3*d* pour lesquels seuls des fluoronitrures de zinc étaient connus (3). Le fer a retenu notre attention dans un premier temps.

Préparation et étude cristallographique. — Nous avons étudié l'action à température croissante de l'ammoniac à la pression de 1 bar sur $FeF_3$. $NH_3$ utilisé est un produit commercial purifié par distillation sur sodium, $FeF_3$ est obtenu par action du gaz fluorhydrique sur $FeCl_3$ à 500°C.

L'analyse chimique et radiocristallographique des produits de réaction obtenus mettent en évidence plusieurs schémas réactionnels :

1° $t \lesssim 200°C$ : $FeF_3+n\,NH_3 \rightarrow FeF_3,\ n\,NH_3$, $n$ variant avec la température.

2° $200°C \lesssim t \lesssim 300°C$ : $4\,FeF_3+12\,NH_3 \rightarrow Fe_4N_3F_3+9\,NH_4F\uparrow$.

3° $200°C \lesssim t \lesssim 400°C$ : $6\,FeF_3+\ 8\,NH_3 \rightarrow 6\,FeF_2+6NH_4F\uparrow+N_2\uparrow$.

4° $400°C \lesssim t$ $4\,FeF_3+16\,NH_3 \rightarrow 2\,Fe_2N+12NH_4F\uparrow+N_2\uparrow$.

$Fe_4N_3F_3$ ne peut donc être obtenu exempt de $FeF_2$ : à 280°C après 400 h de chauffe le système n'évolue plus, mais 44 % seulement du fer présent est à l'état de fluoronitrure. A température plus basse $Fe_4N_3F_3$ et $FeF_2$ coexistent sensiblement dans les mêmes proportions, mais les temps de réaction augmentent considérablement.

L'étude systématique de l'influence de la pression d'ammoniac seul ou au sein de mélanges $NH_3+N_2$ n'a pas permis d'améliorer sensiblement ces résultats dans la limite des pressions (15 bars) que nous imposait notre appareillage. En revanche la formation préalable d'ammoniacates est favorable à celle de $Fe_4N_3F_3$. L'action de $NH_3$ liquide sur $FeF_3$ à 40°C mène en 2 h à $FeF_3$, 3 $NH_3$; l'ammoniacate chauffé pendant 200 h à 280°C conduit à un mélange où 82 % cette fois du fer est sous forme de fluoronitrure. La différence de solubilité de $Fe_4N_3F_3$ et $FeF_2$ dans l'acide chlorhydrique N permet alors d'isoler $Fe_4N_3F_3$.

L'analyse chimique précise la composition de la phase obtenue :

| | % théorique | % expérimental |
|---|---|---|
| Fer ............. | 69,29 | 69,0 ± 0,4 |
| Azote ........... | 13,03 | 12,9 ± 0,2 |
| Fluor............ | 17,68 | 17,6 ± 0,3 |

Le fer est dosé par oxydo-réduction, l'azote par les méthodes de Kjeldahl et de Dumas, le fluor par ionométrie à l'aide d'une électrode « Orion ».

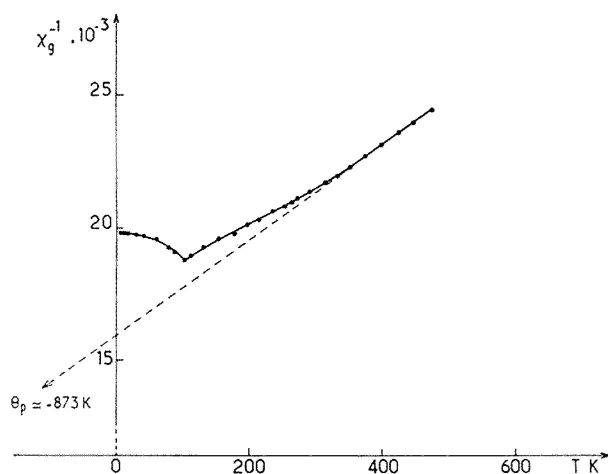
Un spectre infrarouge permet de vérifier l'absence de liaisons N—H. Le degré d'oxydation de fer est confirmé par effet Mössbauer ($\delta = 0,39$ mm/s).

Le fluoronitrure se présente sous forme d'une poudre marron foncé stable à l'air au moins jusqu'à 150°C.

$Fe_4N_3F_3$ cristallise dans le système cubique avec la structure bixbyite (groupe I *a* 3). Le paramètre de la maille est

$$a = 9,399 \pm 0,001 \text{ Å}.$$

La densité mesurée $d_{exp} = 5,15 \pm 0,05$ implique huit motifs par maille ($d_{calc} = 5,16$). Aucune modification de structure n'a pu être mise en évidence jusqu'à 4,2 K.




Il est tentant de comparer l'oxyde $Fe_2O_3$ au fluoronitrure. Les deux phases comportent en effet un même rapport anions/cations. Les structures adoptées, corindon ou spinelle pour l'oxyde, bixbyite pour le fluoronitrure, sont toutefois très différentes. Les structures de l'oxyde correspondent à des empilements anioniques compacts peu compatibles avec un réseau d'anions de taille aussi différente que $N^{3-}$ et $F^-$. Par contre dans la structure bixbyite le réseau anionique n'est pas compact, on comprend alors que le fluoronitrure adopte cette structure de préférence aux deux autres.

Propriétés magnétiques. — Elles ont été étudiées de 4,2 à 100 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant et de 77 à 500 K à l'aide d'une balance de type Faraday. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité est représentée sur la figure. Elle caractérise un comportement antiferromagnétique. La température de Néel a été précisée par effet Mössbauer : le spectre hyperfin apparaît en-dessous de 110 K. Le moment effectif ($\mu = 5,97\ \mu_B$) déduit de la susceptibilité au-dessus de 350 K est en bon accord avec le moment théorique ($\mu_{calc} = 5,92\ \mu_B$). La température de Curie paramagnétique fortement

négative ($\theta_p = -873$ K) met en évidence d'importantes interactions antiferromagnétiques. Ce résultat est caractéristique des composés du fer trivalent. Cependant le rapport $|\theta_p/T_N| \simeq 8$ laisse prévoir une structure magnétique complexe [4].

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) B. TANGUY, M. PEZAT, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 57.
(2) B. TANGUY, M. PEZAT, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1344.
(3) R. MARCHAND et J. LANG, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 845.
(4) Ce travail a été entrepris dans le cadre d'un contrat C. N. R. S.-N. S. F.

B. T., M. P. et J. P. :
*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

A. W. :
*Brown University,*
*Division of Engineering,*
*Providence, R. I., U. S. A.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'effet des atomes étrangers mobiles sur une limite d'écoulement. Application au phénomène de Portevin-Le Chatelier.* Note (*) de M. **Philippe Aubrun**, présentée par M. Paul Bastien.

Nous proposons une explication originale du phénomène de Portevin-Le Chatelier, déduite d'un modèle que nous avons décrit dans une Note précédente ([4]) et qui repose sur les interactions s'exerçant entre les dislocations mobiles et des atomes étrangers. Cette explication nous amène à discuter les idées généralement admises dans ce domaine.

Il est bien connu que le phénomène de Portevin-Le Chatelier (en abrégé PLC) se manifeste par des anomalies — hachures — qui marquent la courbe effort-déformation. On sait aussi qu'il se manifeste quand les variations de la contrainte d'écoulement $\sigma$, où se produit ce phénomène, avec la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ et la température $\theta$ satisfont aux inéquations concomitantes ([1]) :

$$\text{(I)} \qquad \frac{d\sigma}{d\dot{\varepsilon}} < 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{d\sigma}{d\theta} > 0.$$

Pour une vitesse de déformation quelconque $\dot{\varepsilon}$, le phénomène PLC apparaît donc à une température $\theta_m$ et disparaît à $\theta_M$; mais il est à remarquer que ces apparition et disparition ne sont pas graduelles mais au contraire subites au point que Cuddy et Leslie ([2]), par exemple, ont pu publier deux courbes effort-déformation enregistrées à 2°C de distance et présentant, l'une, de superbes hachures et, l'autre, une courbe parfaitement lisse. Or nous n'avons pas manqué d'être surpris en constatant que les idées actuelles ne rendent pas compte de cette discontinuité. Celles-ci, mettant l'accent sur les interactions qui s'exercent entre les dislocations en mouvement et des atomes étrangers, envisagent des faits remarquables à $\theta_m$ et à $\theta_M$ : à $\theta_m$ les atomes étrangers deviendraient assez mobiles pour rejoindre les dislocations et gêner leur déplacement; à $\theta_M$, leur mobilité serait devenue si grande qu'ils seraient entraînés par les dislocations sans les gêner ([3]). Il est évident que cette interprétation, impliquant la continuité reconnue aux variations de la diffusion avec la température, rend très mal compte des discontinuités expérimentales.

Aussi nous sommes-nous demandé si ces idées classiques ne gagneraient pas à être modifiées et si le modèle que nous avons décrit dans une Note récente ([4]), qui repose sur les interactions entre dislocations en mouvement et atomes étrangers et qui représente bien les variations d'une limite d'écoulement avec la vitesse de déformation et la température, ne contribuerait pas à faire progresser l'état des connaissances dans ce domaine.

Notre modèle, rappelons-le, établit un lien entre la force motrice F nécessaire pour assurer aux dislocations la vitesse $v$, cette vitesse $v$ et la température $\theta$, lien qui se traduit par une surface tridimentionnelle (*fig.* 1). Nous y avons porté le lieu des points où l'interaction dislocations-atomes étrangers est à son maximum dans une évolution F, $v$ ou F, $\theta$ : nous nous en servirons à la fin de cette Note. De plus, nous avons dessiné une ligne de crête et une vallée qui délimitent une zone d'instabilité puisque, ainsi que nous le notions ([4]), la vitesse $v_0$ d'un point courant $P_0$ de cette zone se résout dans les deux vitesses stables $v_1$ et $v_2$ des points $P_1$ et $P_2$ ayant mêmes F et $\theta$ que $P_0$ : il est évident que cette zone satisfait

aux inéquations concomittantes

$$\text{(II)} \qquad \frac{dF}{dv} < 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{dF}{d\theta} > 0.$$

Par suite des liens que nous avons reconnu exister [4] entre, d'une part, les variables F, $v$ de notre modèle et, d'autre part, les variables $\sigma$ et $\dot{\varepsilon}$ de l'ordre expérimental, les inéquations (II) correspondent aux inéquations (I) qui définissent le phénomène de PLC. Aussi avons-nous quelque raison de nous demander si la cause métallurgique du phénomène de PLC ne serait pas l'instabilité mécanique prévue par notre modèle. Cependant, pour l'établir, nous ne nous contenterons pas de constater que l'instabilité du modèle

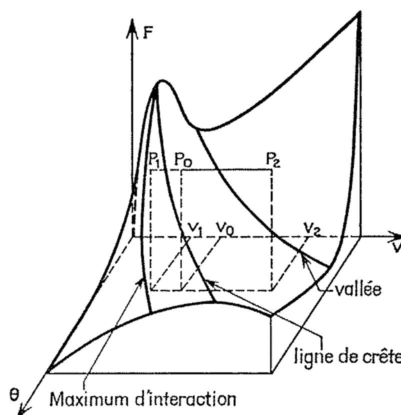


Fig. 1

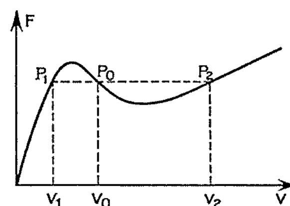


Fig. 2

et le phénomène du PLC ont mêmes limites, car il pourrait s'agir d'une rare coïncidence, mais nous allons rechercher des conséquences pratiques de notre modèle pour les confronter aux propriétés du phénomène de PLC.

D'après notre modèle, la dissociation d'une vitesse instable $v_0$ en deux vitesses stables $v_1$ et $v_2$ (*fig.* 1) implique que la vitesse de déformation globale $\dot{\varepsilon}_0$ se dissocie, elle aussi, en deux vitesses de déformation globales $\dot{\varepsilon}_1$ et $\dot{\varepsilon}_2$ proportionnelles à $v_1$ et à $v_2$ si on admet la constance de la densité de dislocations comme le justifie assez bien l'expérience [4]. Notre modèle indique les fractions de matière affectées par chacune des vitesses $v_1$ et $v_2$. En effet, à température constante, on a la relation :

$$v_0 . \overline{P_1 P_2} \equiv v_1 . \overline{P_0 P_2} + v_2 . \overline{P_1 P_0}$$

qu'on vérifie simplement en explicitant les divers segments en fonction de $v_0$, $v_1$ et $v_2$ (*fig.* 2).

Les proportions de matière dont les dislocations ont les vitesses $v_1$ et $v_2$ et qui se déforment aux vitesses $\dot{\varepsilon}_1$ et $\dot{\varepsilon}_2$ sont respectivement égales à $\overline{P_0 P_2}/\overline{P_1 P_2}$ et à $\overline{P_1 P_0}/\overline{P_1 P_2}$. Par ailleurs, on conçoit aisément que la frontière entre la portion de matière se déformant lentement et celle se déformant rapidement ne peut rester fixe car les dislocations rapides la déplacent par leurs incursions dans la proposition de métal se déformant lentement. (Cependant, pour satisfaire à l'identité écrite plus haut, du métal à déformation rapide

doit alors se déformer lentement; cela se fait à la faveur de l'écrouissage sur lequel notre modèle est muet puisqu'il s'agit là d'interactions entre dislocations.) A la faveur d'hétérogénéités locales dans la distribution des contraintes, des bandes prennent naissance, dont on voit qu'elles sont d'autant plus rapides que la vitesse de déformation élevée, $\dot{\varepsilon}_2$, est plus grande.

Nous pouvons aller plus loin dans la description de ces bandes. Nous savons qu'elles ne peuvent exister qu'entre deux températures, l'une inférieure, $\theta_m$, et l'autre supérieure, $\theta_M$ [*cf.* inéquation (I)]. Pour toute température $\theta$ de l'intervalle, il y aura décomposition de la vitesse $v_0$ en deux vitesses $v_1$ et $v_2$. Or, sur la figure 3 qui rassemble quelques courbes F, $v$ tracées pour ces températures, on reconnaît que l'élévation de $\theta$ augmente $v_1$ et $v_2$, et

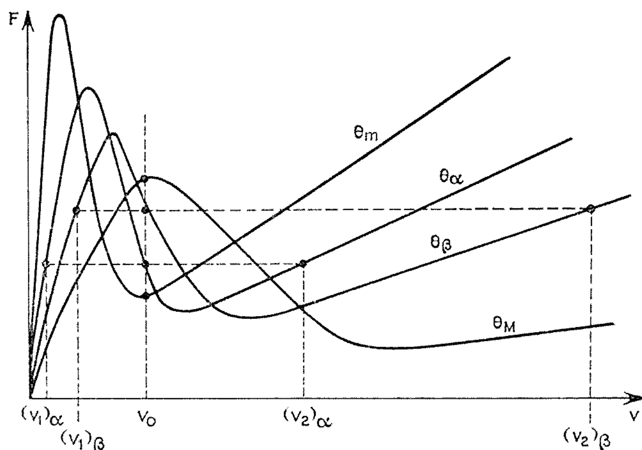



Fig. 3. — $\theta_m < \theta_\alpha < \theta_\beta < \theta_M$.

d'ailleurs plus $v_2$ que $v_1$ [cela ressort de la figure 3 de (4)] et diminue le segment $\overline{P_1 P_0}$ au profit de $\overline{P_0 P_2}$.

Résumons ces deux particularités déduites de notre modèle. L'instabilité qu'il prévoit entraîne une déformation hétérogène de la matière sous forme de bandes où la déformation est rapide et qui pénètrent dans le reste du métal où la déformation était lente. L'élévation de la température accélère et affine les bandes.

Ces déductions de notre modèle correspondent bien à la réalité expérimentale du phénomène de PLC : on sait bien que la déformation est hétérogène, qu'elle implique la formation de bandes (1) soumettant un point quelconque du matériau à une succession de déformations lentes et rapides (5); enfin, il est connu que, à vitesse $\dot{\varepsilon}$ donnée, l'élévation de la température accélère les bandes et les affine (2).

Nous *concluons* donc que la cause métallurgique du phénomène de PLC est l'instabilité prévue par notre modèle, puisque le phénomène a les mêmes limites que l'instabilité et que le modèle permet de prévoir l'existence de bandes ainsi que leur accélération et leur affinement par élévation de la température. Toutefois, nous devons signaler que, pour avoir énoncé la cause métallurgique du phénomène, nous n'avons pas expliqué entièrement la raison des divers types de hachures qu'on a pu relever sur les diagrammes effort-défor-

mation. Cela vient de ce que les hachures tiennent, non seulement à l'instabilité de notre modèle, mais encore à sa modulation par les propriétés vibratoires de l'ensemble que constituent la matière en cours de déformation, la machine de déformation et le système de mesure. Les hachures nous apparaissent ainsi comme une marque médiate du phénomène alors que les bandes en sont une marque immédiate. De notre conclusion, deux remarques.

A. Notre interprétation rend bien compte de la soudaineté d'apparition et de disparition du phénomène : elle ne tombe donc pas dans l'écueil que nous relevions dans les idées habituellement admises.

B. Ces mêmes idées actuelles définissent la température d'apparition du phénomène par une équation due à Cottrell (6), qui exprime l'égalité des vitesses de diffusion des atomes et de déplacement des dislocations. Toutefois, l'application de l'équation de Cottrell à des atomes dont le coefficient de diffusion varie beaucoup avec la température a très souvent soulevé des difficultés : tout se passe alors comme si les atomes ne diffusent pas assez vite pour satisfaire à l'équation au point qu'on a pallié leur lenteur en invoquant la création de lacunes par écrouissage, quitte à envisager leur disparition au moins partielle (7) si on les juge trop nombreuses. Or, pour notre modèle, une telle équation traduit le maximum de l'interaction entre les atomes et les dislocations et correspond à une température légèrement supérieure à celle de la disparition du phénomène (*fig.* 1). Aussi nous demandons-nous si les obstacles auxquels se heurte l'équation de Cottrell ne viendraient pas tout simplement de ce qu'elle ne définit pas la température d'apparition du phénomène, mais plutôt une température un peu supérieure à celle de sa disparition.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) *Voir*, par exemple : J. Caisso, *Contribution à l'étude du phénomène Portevin-Le Chatelier* (*Publ. Sc. et Techn. du Ministère de l'Air*, Paris, 1960).

(2) L. J. Cuddy et W. C. Leslie, *Acta Mét.*, 20, 1972, p. 1157.

(3) A. H. Cottrell, in *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford, 1953, p. 136.

(4) Ph. Aubrun, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1081.

(5) A. Wijler et J. Schade van Westrum, *Scripta met.*, 5, 1971, p. 281.

(6) A. H. Cottrell, in *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford, 1953, p. 136.

(7) M. D. Merz, *Thèse*, Université de Stanford, 1967.

*Direction des Recherches,*
*Société lorraine de Laminage continu* (*SOLLAC*),
B. P. n° 11,
57190 *Florange.*

CHIMIE-PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mesures de coefficients d'auto-diffusion, en solution, à l'aide des composés optiquement actifs en lieu et place des traceurs isotopiques. Application à l'étude de la* N.*Tosyl-α-alanine.* Note (*) de MM. **Michel Métayer**, **Éric Sélégny** et **Le-Anh-Tuan**, présentée par M. Georges Champetier.

On met en contact une solution « marquée » ne contenant que l'un des antipodes optiques, et une autre « non marquée », formée par le mélange racémique. Comme avec les traceurs isotopiques, la méthode des capillaires est utilisée. Les premières conditions ont été choisies pour obtenir une sensibilité convenable, de plus « l'effet de goutte » a été corrigé. Nous avons pu ainsi déterminer les coefficients d'auto-diffusion de la N.Tosyl-α-alanine à diverses ionisations (concentration 0,05 moles $l^{-1}$ en particulier). La méthode pourra être généralisée à de nombreux composés optiquement actifs, dont, en particulier, des macromolécules chirales.

Pour déterminer les coefficients d'auto-diffusion on suit la diffusion des espèces individuelles, en absence de gradient de concentration chimique, ce qui n'avait été effectué qu'avec des isotopes (radioactifs ou stables). Reprenant le même principe, nous proposons de réaliser l'auto-diffusion par « marquage » à l'aide de composés chiraux. L'activité optique due à l'excès de l'un des antipodes permet de suivre la « cinétique de mélange par diffusion » d'une solution « marquée » $S_1$ face à une solution « non marquée » $S_2$, c'est-à-dire formée initialement du mélange racémique seul.

Techniquement on remplace donc le comptage de radioactivité ou l'analyse au spectrographe de masse par une mesure de pouvoir rotatoire. La synthèse et l'étude de polymères optiquement actifs constituant l'un des thèmes de recherche du laboratoire, notre objectif futur est d'utiliser cette nouvelle méthode pour étudier l'auto-diffusion de macromolécules aussi bien que celles de molécules plus petites. Tout d'abord il convenait de démontrer la fidélité de la mesure et les déterminations proposée ici sur la N.Tosyl-α-alanine (Tos A, la forme L étant notée L Tos A et le mélange racémique DL Tos A), molécule modèle d'un polysulfonamide linéaire α carboxylique ([1]).

Nous avons repris la méthode du capillaire calibré ouvert à une seule extrémité ([2]). Celle-ci plonge, par exemple, dans un volume V de solution « marquée » homogénéisée (concentration $C_0$), et on détermine la quantité Q ayant diffusé, pendant le temps $t$, dans le capillaire. On en déduit le coefficient de diffusion D ([3]) :

$$\text{(1)} \qquad Q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_0 \, v \sqrt{\frac{D\,t}{l^2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_0 \, s \sqrt{D\,t}$$

(V assez grand et $\sqrt{Dt/l^2} \lesssim 0{,}5$; $v = l.s$ avec $l$, $s$ et $v$ longueur, section et volume de la colonne du liquide contenu dans le capillaire). Pour limiter les incertitudes sur la valeur de Q, il faut, à la fois, récupérer correctement la quantité Q et la doser avec une sensibilité et une précision suffisantes.

Nous avons utilisé un spectropolarimètre « Perkin Elmer » 241 permettant de mesurer la rotation optique dans une microcellule de volume inférieur à 1 ml pour un chemin optique L de 10 cm. La meilleure ligne spectrale, disponible ici, est 365 mm pour L.Tos A (les quatre autres étant 435-546-578 et 589 nm) et, à 25°C, il y correspond un pouvoir rotatoire molaire ([1]) $|\varnothing|^{25°}$ de l'ordre de $-280°$ (tosylate L.Tos $A^-$, taux de neutrali-

sation $\tau = 1$) ou $-380°$ (L.Tos AH, non ionisé). La rotation lue ($\alpha$) peut être reliée à $|\varnothing|$, C (en moles $l^{-1}$) et L (en centimètre) par

$$(\alpha) = 10^{-2}|\varnothing|\,\text{C.L.} \tag{2}$$

et on peut mesurer une quantité Q de $10^{-2}$ mmoles de L.Tos A à 1 % près [$|(\alpha)| \simeq 0{,}2$, Q étant contenu dans 1,5 ml de solution ce qui permet un rinçage préalable de la microcellule].

Pour ces raisons nous avons choisi de réaliser chaque opération avec vingt capillaires de 1 mm de diamètre intérieur. (micropipettes de 50 µl, *Dade*, p. 4518-50), remplis initialement du mélange racémique sur une hauteur $l = 10{,}5$ cm, l'extrémité supérieure étant ensuite fermée ($20\,v \simeq 1{,}65$ ml). Pour $C_0 = 0{,}05$ moles.$l^{-1}$ (concentration de DL.Tos A dans les capillaires et de L.Tos A dans V) il faut environ 48 h ($D \simeq 7.10^{-6}.\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) pour que $10^{-2}$ mmoles de L.Tos A entrent dans les capillaires; au bout de ce temps 99 % de cette quantité est localisée dans le tiers inférieur (et 99,9 % dans la première moitié) [4]. L'écoulement de la partie supérieure suffit, comme le montre l'expérience, pour assurer une récupération satisfaisante de Q. Un rinçage supplémentaire est inutile et diluerait la solution.

Nous avons limité le volume V à 5 ml, afin de réduire la consommation en produit. Dans ces conditions l'équation (1) — V supposé grand — doit être remplacée par [3]-[5] :

$$Q = \frac{2nC_0 v}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{Dt}{l^2}}\left|1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2}\beta\sqrt{\frac{Dt}{l^2}} + \frac{2}{3}\beta^2\frac{Dt}{l^2} \mp \ldots\right|, \tag{3}$$

avec $\beta = nv/V$ (ici $\beta \simeq 0{,}330$) $n$ étant le nombre de capillaires (ici vingt). On en déduit ainsi $Dt/l^2$, donc D, par une méthode itérative par exemple.

Lorsqu'on retire les capillaires du contact avec la solution $S_2$, en fin de diffusion, il existe toujours une « goutte pendante » à leur extrémité ouverte. Dans le cas présent elle est riche en l'espèce « marquée » (goutte R) d'où l'éventualité d'une erreur non négligeable dans la récupération de Q. Pour s'en affranchir, nous faisons suivre l'étape classique de diffusion (durée $t$ d'en général 48 h) d'une courte « retrodiffusion » ($t_R$ de 5 mn par exemple, $t_R \ll t$) en substituant le vase contenant 5 ml de $S_2$ (vase A) par un second vase B, contenant 5 ml de $S_1$ (même $C_0$).

Lorsqu'on retire les capillaires, à l'arrêt de la retrodiffusion, la goutte « pendante » (ici goutte P) ne contient pratiquement plus que le mélange racémique. Notons que par ce procédé, certaines autres erreurs possibles [6] sont minimisées. Il faut, bien entendu, apporter des termes correctifs à l'équation (3), et nous proposons l'expression suivante, dont la démonstration sera donnée ailleurs :

$$Q = \frac{2nC_0 v}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{Dt}{l^2}} \times\left[1 - \sqrt{\frac{t_R}{t}}\left(1 - \frac{C_R^0}{C_0}\right)\ldots - \beta\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{Dt}{l^2}\left(1 - \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{t_R}{t}}\right) + \frac{2}{3}\beta^2\frac{Dt}{l^2} \mp \ldots\right] \tag{4}$$

dans laquelle $C_R^0$ représente la concentration effective en espèce « marquée » dans le vase B à l'instant initial de la rétrodiffusion ($C_R^0$ serait nul si la goutte R ne contenait pas d'espèce « marquée »). L'équation (4) limitée aux premiers termes d'une série récurrente, permet

mathématiquement de calculer D avec une incertitude inférieure à 0,2 % quand $t_R \leqq 10^{-2}\, t$, $\beta \sqrt{Dt/l^2} \leqq 0{,}05$ et $C_R^0/C_0 \leqq 0{,}02$, toutes conditions vérifiées ici. En pratique $C_R^0/C_0$ peut être négligé surtout si $t_R/t$ est choisi assez petit ($\lesssim 2.10^{-3}$).

Le dispositif expérimental a été testé par mesure de la diffusion de $H^+$ dans l'électrolyte support NaCl 4 M ([7a]). Quelques résultats obtenus avec Tos A sont donnés ici :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\tau$ ............ | 0 | 0,3 | 0,6 | 0,8 | 1 | 1 |
| C ............ | 0,04 | | 0,05 | | | 0,1 |
| $\bar{\tau}$ ............ | $0{,}04_8$ | $0{,}30_5$ | $0{,}60_1$ | $0{,}80_0$ | 1 | 1 |
| $10^6$ D.cm$^2$.s$^{-1}$ | $8{,}1_0 \pm 0{,}1_5$ | $7{,}8_0 \pm 0{,}1_5$ | $7{,}5_0 \pm 0{,}1_5$ | $7{,}1_5 \pm 0{,}1_5$ | $6{,}9_0 \pm 0{,}1_5$ | $6{,}7 \pm 0{,}1$ |

$\tau$, degré de neutralisation.
$\bar{\tau}$, taux d'ionisation (Tos $A^-$/Tos $A^-$ + Tos AH), pK = 4,02.
C, concentration totale Tos A (moles $l^{-1}$).

Admettant que $D = D_1 + (D_2 - D_1)\,\bar{\tau}$ ([1b]), on peut par extrapolation à $\bar{\tau} = 0$ en déduire ici (C = 0,05) que $D_1$ (Tos AH, $\bar{\tau} = 0$) est de $8{,}2.10^{-6}.\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$ alors que pour l'ion tosylate $D_2$ est nettement inférieur ($6{,}9_0.10^{-6}.\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$). On peut d'ailleurs comparer $D_2$ à la valeur limite $D_2^0$ (C = 0) calculée à partir de mesures de conductibilité [$D_2^0 = (6{,}9_5 \pm 0{,}1_5).10^{-6}.\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$]. Elles sont compatibles.

La précision et la sensibilité de la méthode peuvent être encore améliorées : exaltation du pouvoir rotatoire par formation de complexes (1) (8) au moment de la mesure, emploi d'un spectropolarimètre plus performant... Par ailleurs d'autres propriétés peuvent être choisies pour analyser la substance optiquement active, tel le dichroïsme circulaire ([8]).

(*) Séance du 21 avril 1975.

([1]) (*a*) J. C. Fenyo, *Thèse*, Rouen, 1974, n° ordre C. N. R. S. A. O. 10013; (*b*) J. C. Fenyo, J. Beaumais, É. Sélégny, M. Petit-Ramel et R. P. Martin, *J. Chim. Phys.*, 70, n° 2, 1973, p. 299; (*c*) J. Beaumais, J. C. Fenyo et É. Sélégny, *Eur. Polym. J.*, 9, 1973, p. 15.
([2]) J. S. Anderson et K. Saddington, *J. Chem. Soc.*, 1949, S. 381.
([3]) J. Crank, *The Mathematics of diffusion*, Oxford at the Clarendon Press, ch. III et IV, 1967.
([4]) Ceci a été calculé par les formules du « capillaire découpé » : P. Turq, F. Lantelme, Y. Rougemous et M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, 68, n° 3, 1971, p. 527.
([5]) G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 527.
([6]) (*a*) R. Mills, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 616; (*b*) R. Mills et E. W. God Bole, *Aust. J. Chem.*, 11, 1958, p. 1.
([7]) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 2e éd., 1970, (*a*) p. 314-317 et (*b*) p. 300.
([8]) M. Vert, dans *Charged and Reactive Polymers*, 1; *Polyelectrolytes*, É. Sélégny et coll. éditeurs, D. Reidel, Publishing Company/Dordrecht, Holland, 1974, p. 347.
([9]) Ce travail fait partie du contrat D. G. R. S. T. n° 74.7.1004, *Extraction assistée du Pétrole.*

*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
*E. R. A. 471 du C. N R. S.,*
*Faculté des Sciences et Techniques*
*et Institut scientifique de Haute-Normandie,*
*Université de Rouen,*
*boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Contribution à la complexation du palladium* (II) *par le chrome Azurol* S. Note (*) de M. **Prodrome B. Issopoulos**, présentée par M. Fernand Gallais.

A pH 8,0 le chrome Azurol S (CAS) forme avec l'ion de palladium (II) en solution aqueuse un complexe chelaté ayant une extinction moléculaire égale à $\varepsilon = 4,5.10^3$ et un maximum d'absorption optique $\lambda_{max} = 620$ nm. L'étude de la composition du complexe formé par la méthode des variations continues montre que le complexe est dans le rapport 1 : 1 avec une constante de formation égale à $K_f = 2,3.10^6$ à 25° ± 0,1 et à une force ionique constante et correspondante à KCl 0,1 M.

Dans un certain nombre de communications précédentes [(1)-(7)] nous avions étudié la complexation du chrome Azurol S (CAS) avec les cations In (III), Fe (III), V (III), Cu (II) ainsi qu'avec des iso- et heteropolyanions de Mo (VI) et W (VI) en étudiant aussi la possibilité d'utilisation des complexes formés pour la détermination des métallocations susnommés ([1), (2), (4), (7)].

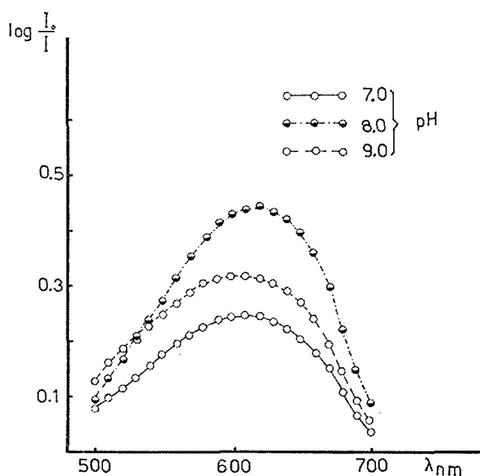



Fig. I

En 1963-1966, S. P. Sangal et A. K. Dey [(8), (9), (10)] ont préparé le complexe chelaté de palladium (II) avec le CAS à pH 4,0 qui présente une absorption optique à $\lambda_{max} = 585$ nm avec une constante de formation log K : 5,05 ± 0,15 et qui était stable à pH 3,5-8,0.

La couleur de ce composé chelaté était violette.

L'objet de cette Note est l'étude de cette complexation du palladium (II) avec le CAS dans des conditions différentes de celles que les chercheurs susnommés ont étudiées.

Nous exposons d'abord la préparation de ce complexe chelaté, nous déterminons le pH optimal pour cette préparation, puis nous étudions la composition du complexe formé et nous donnons ensuite la constante de formation et la formule structurale qui peut correspondre à ce complexe chelaté.

Partie expérimentale. — Solution de Pd (II) étalon. Cette solution est préparée à partir de $PdCl_2$ p. a. et doit avoir une molarité de $1.10^{-2}$ M en palladium (II) en solution aqueuse de KCl 0,1 M. La concentration de la solution en palladium (II) a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique [(11), (12)].

*Solution de CAS étalon.* — Cette solution est préparée avec du chrome Azurol S (C. I. Mordant Blue 29, sel trisodique) et doit avoir une molarité de $1.10^{-2}$ M en CAS, en solution aqueuse de KCl 0,1 M.

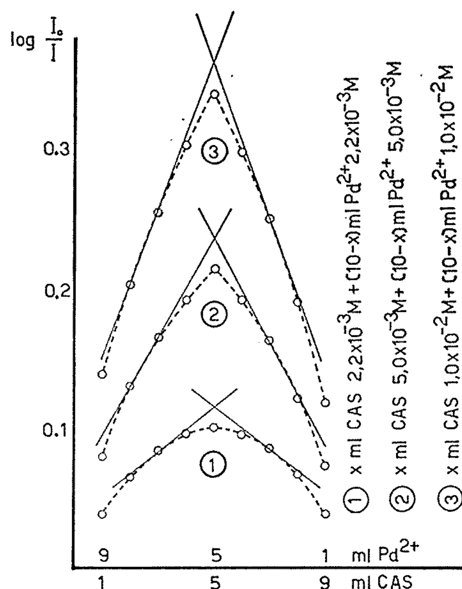



Fig. 2

Mode opératoire. — Dans un récipient thermostaté du pH-mètre on ajoute 80 ml de KCl 0,1 M, 1,0 ml de solution de palladium (II) étalon et 2,0 ml de solution de CAS étalon.

On ajuste le pH à X (X : 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 et 10,0) par l'addition de quelques gouttes de HCl 0,1 M ou de KOH 0,1 M.

Toutes les mesures de pH ont été faites à 25° ± 0,1 dans une cellule thermostatée. L'électrode de verre avait une réponse linéaire pour les pH allant de 1,0 à 12,0. Ceci a été vérifié avec des solutions tampons (4).

On transporte quantitativement la solution ci-dessus dans une fiole jaugée de 100 ml thermostatée à 25° ± 0,1. La solution est amenée à 100 ml avec une solution de KCl 0,1 M du même pH.

Après un mélange et une attente de 30 mn, le spectre d'absorption est mesuré par rapport à un blanc de CAS de même pH, concentration en CAS et force ionique, formé de même façon. Les spectres pour les solutions avec pH : 7,0, 8,0 et 9,0 de 500 à 700 nm sont représentées sur la figure 1.

Les cellules de mesure sont thermostatées à 25° ± 0,1. La détermination de la composition de complexe chelaté formé a été effectuée par la méthode des variations continues (méthode de Job) ([13]). Les résultats des mesures effectuées sur trois mélanges de solutions équimoléculaires ont permis de préciser que le complexe obtenu est un complexe 1:1 (*fig.* 2).

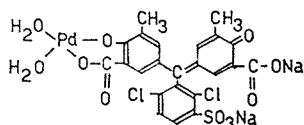
La constante de formation $K_f$ de ce complexe a été déterminée par spectrophotométrie à pH 8,0 et à 25° ± 0,1 de trois mélanges de solutions non équimoléculaires. Les valeurs numériques pour l'aspect quantitatif du calcul de $K_f$ sont représentées dans le tableau.

TABLEAU

*Valeur moyenne de* $K_f$ : $2,3.10^6$

| { Pd } | { CAS } | { Pd-CAS } | $K_f$ |
|---|---|---|---|
| $0,307.10^{-6}$ M | $1,0\ .10^{-4}$ M | $8,0.10^{-5}$ M | $2,6.10^6$ |
| $0,40\ .10^{-5}$ M | $1,0\ .10^{-3}$ M | $8,8.10^{-3}$ M | $2,2.10^6$ |
| $2,5\ .10^{-5}$ M | $1,56.10^{-4}$ M | $8,2.10^{-3}$ M | $2,1.10^6$ |

La valeur moyenne de $K_f$ a été trouvé égale à $2,3.10^6$ dans le domaine de concentration exploré. L'étude des courbes de Job (*fig.* 2) montrant que le complexe vert olive formé est du type 1: 1, celui-ci peut avoir la structure :




tandis que la complexation de palladium (II) entre les oxygène carboxylique et quinonique est impossible parce que l'ionisation de ce dernier n'est pas favorisée en milieu neutre ou légèrement alcalin { 14 }.

(*) Séance du 21 avril 1975.

([1]) P. B. Issopoulos et A. Galinos, *Analusis*, 2, 1973, p. 672.
([2]) P. B. Issopoulos et A. Galinos, *Chim. Chrom.*, (sous presse).
([3]) P. B. Issopoulos, *Ann. Chim.*, 9, 1974, p. 157.
([4]) P. B. Issopoulos, *Ann. Chim.*, 10, 1975, p. 17.
([5]) P. B. Issopoulos, *Rev. Roum. Chim.*, (à paraître).
([6]) P. B. Issopoulos, *Can. J. Chem.*, (à paraître).
([7]) P. B. Issopoulos, *Techn. Chron.*, décembre 1974, p. 877.
([8]) S. P. Sangal et A. K. Dey, *J. Ind. Chem. Soc.*, 40, 1963, p. 464.
([9]) S. P. Sangal et A. K. Dey, *Mikr. Ichn. Acta*, 1963, p. 993.
([10]) S. P. Sangal, *J. Prakt. Chem.*, 31, 1966, p. 68.
([11]) R. Lockyer et G. E. Hames, *Analyst*, 84, 1959, p. 385.
([12]) V. L. Ginzburg et coll., *Zh. Anal. Khim.*, 19, 1964, p. 1089.
([13]) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.
([14]) M. Malat, *Anal. Chim. Acta*, 25, 1961, p. 289.

*Laboratoire de Chimie Minérale,*
*Université de Patras,*
*Patras (Grèce).*

CHIMIE ANALYTIQUE. – *Enthalpies de mélange du binaire* N-*méthylpyrrolidone-méthanol à* 25 *et* 35°C. Note (*) de M. **Roger-Dominique Joly** et Mme **Monique Mermet-Dupin**, présentée par M. Gaston Charlot.

Afin d'interpréter les effets de solvant sur la dissociation acide-base dans les milieux mixtes N-méthylpyrrolidone-méthanol, nous avons mesuré les enthalpies de mélange du binaire à 25 et 35°C à l'aide d'un calorimètre à flux de liquide « LKB ». Il se produit, au sein de ces mélanges, une diminution des interactions entre molécules de même nature au profit d'une augmentation des liaisons hydrogène entre méthanol et N-méthylpyrrolidone.

Dans le cadre de nos études ([1]) sur la dissociation acide-base dans les milieux mixtes N-méthylpyrrolidone-méthanol, il nous a paru nécessaire, afin d'interpréter les effets de solvant, d'obtenir des indications sur l'état structural de ce mélange.

Ce solvant mixte est, en effet, constitué de deux composés de propriétés trop différentes pour présenter un comportement idéal : le méthanol est un donneur de protons structuré alors que la N-méthylpyrrolidone (NMP) est aprotonique, fortement dipolaire ($\mu$ = 4,09 D) et non associée à l'état liquide.

TABLEAU 1

*Enthalpies de mélange du binaire* NMP-*méthanol à* 25°C

| $x_1$ | $H^E_{(exp)}$ (J.mole$^{-1}$) | $H^E_{(calc)}$ (J.mole$^{-1}$) | $H^E_{(exp)} - H^E_{(calc)}$ (J.mole$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 0,114 | 221,0 | 215,6 | 5,4 |
| 0,207 | 378,5 | 377,8 | 0,7 |
| 0,243 | 433,0 | 433,4 | −0,4 |
| 0,395 | 596,0 | 604,0 | −8,0 |
| 0,566 | 642,8 | 639,6 | 3,2 |
| 0,724 | 519,5 | 512,7 | 6,8 |
| 0,867 | 277,3 | 281,5 | −4,2 |
| 0,966 | 67,7 | 75,7 | −8,0 |
| 0,972 | 61,4 | 62,4 | −1,0 |
| 0,987 | 26,6 | 29,1 | −2,5 |

Les principales propriétés physicochimiques du mélange NMP-méthanol, à savoir : la densité, la viscosité, l'indice de réfraction, les volumes molaires et la constante diélectrique ont déjà été étudiées ([2]). Les fonctions d'excès correspondantes présentent toutes un extremum que Granjan et Kirillova ([2]) ont expliqué par la formation d'un composé NMP-méthanol. Pour compléter les données de ce système, nous avons déterminé à 25 et 35°C les enthalpies de mélange qui, à notre connaissance, n'ont fait l'objet d'aucune étude.

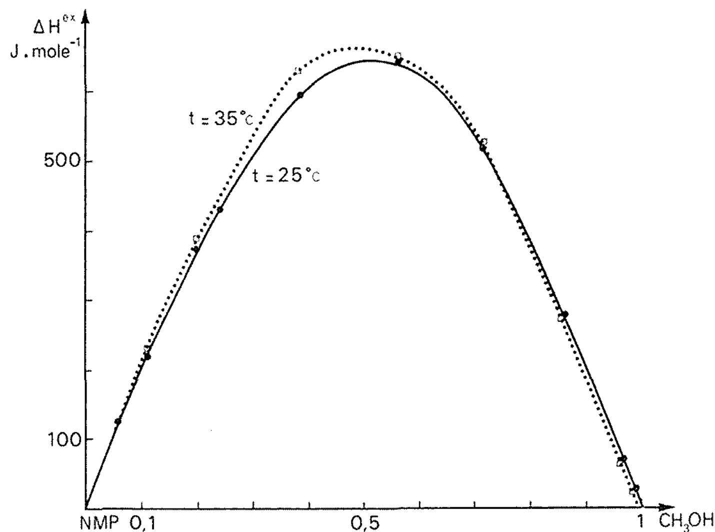
Nous avons utilisé pour ce travail un calorimètre à flux de liquide « LKB » (type 10700-1). Les produits utilisés sont :

- la N-méthylpyrrolidone, purifiée par la méthode mise au point au laboratoire ([3]);
- le méthanol séché sur tamis moléculaire de 3 Å.

Les tableaux I et II rassemblent les valeurs expérimentales des enthalpies de mélange à 25 et 35°C ainsi que les valeurs lissées par une équation de la forme

$$H^E = x_1(1-x_1)\sum_{i=1}^{n} A_i(1-2x_1)^{i-1}, \quad (1)$$

où $x_1$ est la fraction molaire en méthanol. Les points obtenus avec un lissage à trois paramètres s'ajustent bien avec les points expérimentaux. Nous avons reporté dans le




Enthalpie des mélanges NMP-méthanol à 25 et 35°C.

tableau III les valeurs de ces paramètres ainsi que l'écart standard défini par la relation

$$\sigma = \left[\sum (H^E_{(exp)} - H^E_{(calc)})^2/n\right]^{1/2}, \quad (2)$$

où $n$ est le nombre d'observations.

TABLEAU II

*Enthalpies de mélange du binaire* NMP-*méthanol à* 35°C

| $x_1$ | $H^E_{(exp)}$ (J.mole$^{-1}$) | $H^E_{(calc)}$ (J.mole$^{-1}$) | $H^E_{(exp)} - H^E_{(calc)}$ (J.mole$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 0,114 | 229,5 | 219,8 | 9,7 |
| 0,207 | 389,7 | 388,0 | 1,7 |
| 0,243 | 431,2 | 445,9 | −14,7 |
| 0,395 | 632,0 | 622,0 | 10,0 |
| 0,566 | 643,6 | 652,8 | − 9,2 |
| 0,724 | 523,4 | 513,7 | 9,7 |
| 0,867 | 271,1 | 274,2 | − 3,1 |
| 0,966 | 65,2 | 71,6 | − 6,4 |
| 0,972 | 58,5 | 59,0 | − 0,5 |
| 0,987 | 24,4 | 27,4 | − 3,0 |

TABLEAU III

*Valeur des paramètres de l'équation* (1)

| Mélange NMP-méthanol | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $\sigma$ |
|---|---|---|---|---|
| à 25°C.............. | 2 589 | −183 | −524 | 5,15 |
| à 35°C.............. | 2 654 | −109 | −662 | 8,51 |

DISCUSSION. — Sur les courbes figuratives des enthalpies de mélange (*fig.* ), nous observons un maximum pour la valeur $x_1 \# 0{,}5$ de la fraction molaire de méthanol et un léger déplacement de ce maximum lorsque la température s'élève de 25 à 35°C. Il en résulte que l'incrément d'enthalpie $H^E_{35} - H^E_{25}$ est positif puis légèrement négatif. Par analogie avec l'étude de différents mélanges de solvants proposée par Rowlinson ([4]), il semblerait que dans les milieux pauvres en NMP ($0{,}75 < x_1 < 1$), le méthanol conserverait sa structure en chaînes, les molécules d'amide étant seulement interstitielles.

Par contre, dès que la proportion d'amide augmente ($0 < x_1 < 0{,}75$) un effet contraire apparaît. En effet, par leur grande polarité et leur taille importante, les molécules de NMP tendent à détruire les chaînes de méthanol et à se lier par liaisons hydrogène avec les molécules d'alcool ainsi libérées. Au fur et à mesure que la teneur en NMP croît, la structure de l'alcool est progressivement détruite et il y a apparition d'un composé entre NMP et méthanol.

Parallèlement à cette étude, la spectrométrie infrarouge a confirmé l'existence de complexes 1-1 puis 1-2 entre les deux constituants (1).

L'analyse des enthalpies de mélange ainsi que celle des principales propriétés physico-chimiques du milieu binaire NMP-méthanol montre donc, par l'écart à l'idéalité, qu'au sein de ces mélanges existent des interactions spécifiques. Ces interactions reflètent bien le caractère fortement accepteur de proton de l'oxygène amidique des amides N-substitués.

MM. C. Jambon et R. Philippe ont bien voulu mettre à notre disposition le programme de calcul.

(*) Séance du 5 mai 1975.

([1]) M. MERMET-DUPIN, *Thèse* Lyon, 1974.
([2]) V. A. GRANJAN et O. G. KIRILLOVA, *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), 43, 1970, p. 1875.
([3]) M. BREANT, M. BAZOUIN, C. BUISSON, M. DUPIN et J.-M. REBATTU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 5065.
([4]) J. S. ROWLINSON, *Liquid and Liquid Mixtures*, 2nd éd., London Butterworth, 1969.

*Institut national des Sciences appliquées*,
bât. 401,
20, *avenue Albert Einstein*,
69621 *Villeurbanne*,

M. M.-D. :

*Équipe de Recherche, C. N. R. S. n°* 100,
*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique*,

R. D. J. :

*Laboratoire de Chimie minérale II*
*associé au C. N. R. S., n°* 116.

CHIMIE MINÉRALE. — *Distribution cationique dans* $FeAl_2O_4$ *en fonction de divers traitements*. Note (*) de MM. **Ibrahim Gaballah, Alain Courtois, François Jeannot** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux échantillons, préparés à 900 et 1 200°C, sont étudiés par diffraction des rayons X. Le taux d'inversion, défini selon $(Fe_{1-\tau}Al_\tau)_A\ (Fe_\tau Al_{2-\tau})_B O_4$, est respectivement de 0,08 et 0,13. La réduction par l'hydrogène n'introduit pratiquement pas de lacunes cationiques.

L'aluminate de fer, ou hercynite, $FeAl_2O_4$, a la structure spinelle. De nombreux auteurs ont mesuré le paramètre cristallin *a* : ils trouvent des valeurs allant de 8,08 à 8,16 Å; certains ont déterminé le taux d'inversion $\tau$ défini selon $(Fe_{1-\tau}\ Al_\tau)_A\ (Fe_\tau\ Al_{2-\tau})_B O_4$ (où A et B représentent les sites tetra et octaédriques) et donnent $\tau$ compris entre 0 et 0,25; parfois ils ont établi la valeur de *u* : paramètre de position de l'oxygène, qui est de 3/8 pour la position idéale, et annoncent *u* compris entre 0,3885 et 0,389 [(1), (2)].

Les divergences observées peuvent provenir des impuretés (surtout dans le cas de produits naturels), des traitements thermiques, et de la pression d'oxygène, comme le note déjà Slack (3); en particulier, les valeurs faibles du paramètre peuvent correspondre à la présence de $Fe^{3+}$.

Comme étude préliminaire à un travail sur la cinétique et le mécanisme de réduction de $FeAl_2O_4$ par l'hydrogène, nous avons donc préparé deux échantillons d'aluminate de fer dans des conditions différentes, et soumis l'un d'eux à un traitement réducteur.

PRÉPARATION. — Un mélange d'hématite (« Merck » pour analyses) et d'alumine $\alpha$ (« Fluka » pour analyses), correspondant à Al/Fe = 2, est traité à 1 200°C par une atmosphère oxydo-réductrice $H_2$-$H_2O$ pendant 48 h puis trempé. Le rapport $H_2O/H_2$ égal ici à 1 impose une pression d'oxygène bien définie de $1{,}82.10^{-12}$ bar [tandis que l'équilibre fer-aluminate correspond à une pression de $3{,}6.10^{-14}$ (8)].

L'échantillon obtenu, appelé I, est ensuite recuit pendant trois mois à 900°C dans un tube d'argent placé dans une ampoule de silice remplie d'hélium, puis trempé; on l'appelle alors II.

D'autre part, l'échantillon II est soumis à l'action de l'hydrogène entre 750 et 1 050°C (9). Pour un avancement de la réaction de réduction de 24 % à 880°C, on prélève un produit qui est appelé III.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE. — Les poudres obtenues sont examinées par diffraction des rayons X. Le paramètre de la maille est mesuré à partir de diagrammes photo comportant KCl comme étalon interne ($a$ = 6,2931 Å).

Les intensités sont mesurées au diffractomètre (montage par transmission, avec le rayonnement du molybdène pour éviter la dispersion anormale et connaître ainsi les facteurs de diffusion avec une meilleure précision). Ces intensités sont traitées par un programme de calcul permettant la détermination simultanée de $\tau$ et *u* (14); le programme calcule

les intensités des raies en faisant varier τ et $u$ par incrémentation, puis compare ces valeurs aux intensités observées. L'accord est évalué par l'indice de confiance $R = \Sigma (I_0 - I_c)/\Sigma I_0$. Le tableau I donne ces intensités.

TABLEAU I

| | I | | II | | III |
|---|---|---|---|---|---|
| *h k l* | $I_0$ | $I_c$ | $I_0$ | $I_c$ | $I_0$ |
| 2 2 0 .......... | 558 | 567 | 589 | 591 | 558 |
| 3 1 1 .......... | 1 000 | 958 | 1 000 | 1 002 | 1 000 |
| 4 0 0 .......... | 134 | 146 | 133 | 140 | — |
| 4 2 2 .......... | 210 | 208 | 200 | 227 | 199 |
| 3 3 3 .......... / 5 1 1 .......... | 476 | 475 | 460 | 460 | 460 |
| 4 4 0 .......... | 564 | 603 | 542 | 627 | — |
| 6 2 0 .......... | 68 | 78 | 70 | 88 | 71 |
| 5 3 3 .......... | 122 | 124 | 119 | 125 | 127 |
| 6 4 2 .......... | 98 | 106 | 96 | 108 | 79 |
| 7 3 1 .......... / 5 5 3 .......... | 154 | 175 | 204 | 185 | 143 |
| 8 0 0 .......... | 62 | 71 | 62 | 75 | — |
| 8 2 2 .......... / 6 6 0 .......... | 39 | 49 | 43 | 49 | 32 |
| 6 6 2 .......... | 87 | 6 | 121 | 4 | 86 |
| 9 3 1 .......... | 56 | 75 | 71 | 72 | 50 |
| 8 4 4 .......... | 80 | 112 | 107 | 121 | — |
| 10 2 0 .......... / 8 6 2 .......... | 28 | 39 | 30 | 41 | 15 |
| 10 2 2 .......... / 6 6 6 .......... | 60 | 4 | 73 | 3 | 39 |

Les raies absentes dans le diagramme de III sont celles qui coïncident avec des raies du fer provenant de la réduction.

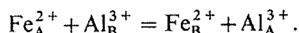
COMPARAISON DE I ET II. — L'exploitation des mesures d'intensité donne les valeurs de τ, $u$ et R, portées au tableau II.

TABLEAU II

| | τ | $u$ | R | $a_0$ (Å) | $a_c$ (Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| I............. | 0,08 | 0,385 | 0,105 | 8,158 | 8,157 |
| II ........... | 0,13 | 0,388 | 0,095 | 8,155 | 8,155 |

Comme on pouvait s'y attendre, on constate que le taux d'inversion observé est faible et augmente sensiblement avec la température de préparation. En effet, l'aluminate de fer devrait être normal si l'on considère que la stabilisation octaédrique de $Fe^{2+}$ par le champ

cristallin est faible, ce qui est largement compensé par le gain d'énergie de Madelung obtenu en plaçant préférentiellement $Al^{3+}$ en site octaédrique ([4]). Mais, d'autre part, un certain désordre, d'origine thermique, s'instaure par l'équilibre :



$$Fe_A^{2+} + Al_B^{3+} = Fe_B^{2+} + Al_A^{3+}.$$

Le traitement le plus simple de nos résultats consiste à admettre que l'enthalpie de cette réaction est indépendante de $\tau$; on trouve :

$$\Delta H^\circ = 12{,}1 \text{ kcal.mole}^{-1} = 0{,}53 \text{ eV} \qquad \text{et} \qquad \exp \Delta S^\circ/R = 0{,}63.$$

L'erreur ainsi commise sur $\Delta H^\circ$ peut être évaluée en considérant l'approximation de Bragg-Williams, selon laquelle l'enthalpie d'échange est proportionnelle à l'écart au désordre parfait ([13]); on trouve ici une incertitude inférieure à 1 kcal.mole$^{-1}$. Ces résultats sont à rapprocher des données équivalentes pour $NiAl_2O_4$ : $\Delta H^\circ = 0{,}69$ eV selon Schmalzried ([5]), et 0,89 eV selon Roy ([6]). Quant au terme préexponentiel de 0,63, il traduit correctement la faiblesse de la variation d'entropie, d'origine surtout vibrationnelle ([7]).

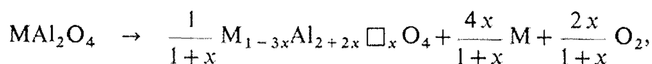
Corrélativement à l'inversion de $Fe^{2+}$ et $Al^{3+}$, on observe pour $u$ une valeur supérieure à 3/8 puisque le site A s'est nécessairement dilaté pour accomoder le cation le plus gros. Cependant, il y a une anomalie dans le fait que $u$ augmente avec $\tau$ (mais cette variation est faible).

D'autre part, le paramètre cristallin $a_0$ varie assez peu. Le tableau II donne également les valeurs calculées $a_c$ à partir de l'expression $a_c = (8/3)(\alpha/\sqrt{3}+\beta)$, où $\alpha$ et $\beta$ sont les distances anion-cation, compte tenu de la population des sites, en prenant comme valeurs de référence :

$\alpha = 2{,}012$ Å pour $Fe^{2+}$ et 1,777 Å pour $Al^{3+}$,
$\beta = 2{,}147$ Å pour $Fe^{2+}$ et 1,898 Å pour $Al^{3+}$ ([10]).

Comparaison de II et III. — Seule la diffraction des rayons X a été utilisée ici. Aucune variation du paramètre cristallin n'a pu être observée, ceci avec une réserve : la réduction a été suivie en direct dans un four monté sur diffractomètre, et, dans ces conditions, les mesures des angles de Bragg sont peu précises; on peut cependant affirmer qu'une variation de paramètre supérieure à 0,015 Å aurait été détectée.

Or un mécanisme courant dans la réduction des aluminates de métaux bivalents est la formation de lacunes cationiques selon



$$MAl_2O_4 \rightarrow \frac{1}{1+x} M_{1-3x}Al_{2+2x}\square_x O_4 + \frac{4x}{1+x} M + \frac{2x}{1+x} O_2,$$

avant l'apparition d'une autre phase du type spinelle déformé ([11]).

Mais, si c'était le cas ici, la variation de paramètre serait notable puisque elle correspondrait à la substitution : $3\,Fe^{2} \rightarrow 2\,Al^{3} + \square$ mécanisme qui, à la limite, pour $x = 0{,}33$, conduit à $Al_2O_3\,\gamma$, dont le paramètre vaut 7,94 Å ([12]).

En interpolant entre 8,16 et 7,94 Å, on peut donc affirmer qu'une variation de $a \leqq 0{,}015$ Å correspond à une valeur $x \leqq 0{,}02$. S'il se forme une phase du type spinelle lacunaire, elle est donc très limitée.

Une confirmation de ce résultat vient des mesures d'intensité portées au tableau II. Elles diffèrent si peu de celles de l'échantillon II que l'expression $\Sigma | I_{II} - I_{III} | / \Sigma I_{II}$ vaut 0,06 (il s'agit des intensités observées); la variation n'est donc pas significative.

(*) Séance du 28 avril 1975.
(1) LANDOLT-BORNSTEIN, Vol. 4, Part b, Springer Verlag, 1970.
(2) F. CHASSAGNEUX et A. ROUSSET, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1125.
(3) G. SLACK, *Phys. Rev.*, 134 A, 1964, p. 1268.
(4) A. PAUL et S. BASU, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 73, 1974, p. 167.
(5) H. SCHMALZRIED, *Ber. Bunseng. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 98.
(6) R. ROY, *Physics of Ceramics*, Ed. Klingsberg; Gordon et Breach, 1963.
(7) F. A. KROGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland, 1974.
(8) P. BOURRET, *Thèse*, Nancy, 1960.
(9) I. GABALLAH et coll., travaux en cours.
(10) P. POIX, Communication personnelle, et *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.
(11) F. COLIN, *Thèse*, Paris, 1968; A. M. LEJUS, *Thèse*, Paris, 1964; F. COLIN et J. THERY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3141.
(12) A. ROUSSET, *Thèse*, Lyon, 1969.
(13) J. G. FALLER et C. E. BIRCHENALL, *J. Appl. Cryst.*, 3, 1970, p. 496.
(14) Publication interne du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Université de Nancy I.

I. G., F. J. et C. G. :
*Laboratoire de Chimie du Solide*
*associé au C. N. R. S.* n° 158,
*Service de Chimie minérale* A,
*Université de Nancy I*,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

A. C. :
*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie*,
*Équipe associée au C. N. R. S.* n° 162,
*Université de Nancy I*,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Isotherme* 25°C *du système ternaire* $MoO_3$-$NH_3$-$H_2O$. Note (*) de MM. **Armand Chenard** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Georges Champetier.

L'isotherme 25°C du système $MoO_3$-$NH_3$-$H_2O$ a été établie. Quatre sels d'acidité croissante et correspondant respectivement à des rapports moléculaires $MoO_3/2\,NH_3$ égaux à 1, 2, 7/3, 8/3 sont mis en évidence. Des prolongements métastables du domaine du sel 7/3 ont été observés.

L'isotherme 25°C du système ternaire $MoO_3$-$NH_3$-$H_2O$ a été étudiée successivement par Foote et Bradley ([1]) en 1936, Funaki et Segawa ([2]) en 1950, Karov et Perel'mann ([3]) en 1960.

Les résultats sont contradictoires, aussi bien dans le tracé des courbes de solubilité que dans la nature des phases solides. C'est ainsi, par exemple, que le sel en équilibre avec le liquide, pour des teneurs en $NH_3$ comprises entre 5 et 7 g % correspond, suivant les auteurs à la cristallisation du paramolybdate d'ammonium [7.6.7] ([1]) ou à deux hydrates différents du bimolybdate [2.2.2] ([2]) et [2.2.1] ([3]).

Nous avons donc repris les mesures et établi l'isotherme 25°C.

Avant d'exposer les résultats, il est nécessaire de préciser la terminologie employée car les molybdates d'ammonium sont souvent désignés sous des noms différents. Faute de connaître avec certitude leurs structures, nous les avons appelés en fonction du rapport $(MoO_3)/2\,(NH_3)$ à l'exception du molybdate 7/3 [7.6.7] auquel nous avons conservé le nom usuel de paramolybdate d'ammonium. De plus, chaque sel est symbolisé par un ensemble de trois chiffres correspondant aux nombres de moles respectifs de $MoO_3$, $NH_3$ et $H_2O$.

L'étude a été effectuée par mesures de solubilités. Les mélanges, préparés par pesée de paramolybdate d'ammonium, d'ammoniaque et d'eau sont agités au thermostat jusqu'à obtention de l'équilibre (48 h environ). La solution est prélevée et analysée. Les dosages sont effectués par la méthode de Jones ([4]) pour le molybdène et par celle de Kjeldahl ([4]) pour l'ammoniac. L'eau est déterminée par différence.

Les phases solides sont identifiées par application simultanée des méthodes des ensembles ([5]) et des restes ([6]). La nature des sels est contrôlée après essorage et séchage à l'air par analyse chimique, par radiocristallographie et par thermogravimétrie.

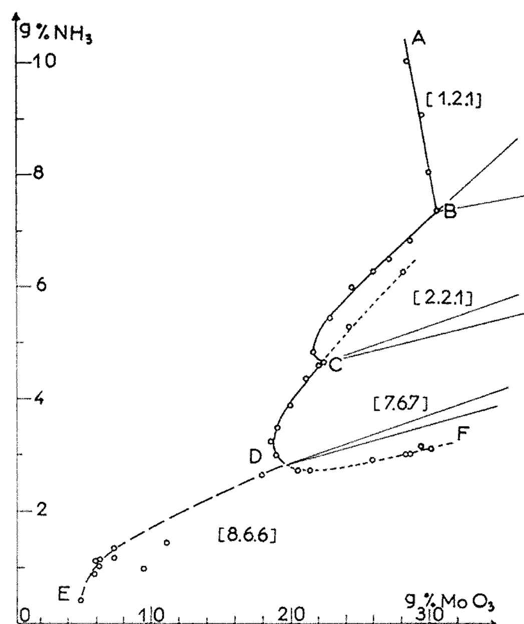
Les résultats sont présentés dans la figure. Les compositions sont exprimées en pourcentages pondéraux.

La branche AB correspond au monomolybdate [1.2.1]; l'analyse donne (1; 2,02; 1,03). Le spectre de rayons X obtenu est identique à celui de Djomaa ([7]). Par analyse thermogravimétrique, on obtient une courbe de décomposition thermique présentant les mêmes caractéristiques que celle obtenue par Rode ([8]).

La branche BC est celle du bimolybdate [2.2.1]; l'analyse conduit à (2; 1,97; 1,09). Le spectre de rayons X et la courbe d'analyse thermogravimétrique sont conformes à ceux que publie Ma [([9]), ([10])].

La branche de cristallisation du paramolybdate CDF présente un important prolongement métastable de part et d'autre du domaine CD de stabilité. La stœchiométrie obtenue par analyse correspond à (7; 5,97; 7,14). Le spectre de rayons X est identique aux résultats de Lindqvist ([11]) et la courbe d'analyse thermogravimétrique à ceux de Schwing-Weill ([12]).

Aux faibles teneurs en $NH_3$, la solution évolue très lentement avec apparition progressive d'un précipité peu soluble. L'équilibre n'est obtenu qu'au bout de plusieurs mois et le solide correspond au molybdate 8/3; l'analyse donne (8; 5,92; 7,12). Cette espèce




ISOTHERME 25°C DU SYSTEME $MoO_3-NH_3-H_2O$

chimique a déjà été observée par Schwing-Weill ([12]) qui a établi le spectre de rayons X et la courbe d'analyse thermique. Les résultats obtenus par cet auteur ont été retrouvés.

Sur le diagramme, la branche de solubilité correspondante a été tracée en pointillé en raison des difficultés d'obtention de l'équilibre liquide ⇆ solide. Les coordonnées des points invariants de l'isotherme sont les suivants :

| Invariants | $MoO_3$ (g %) | $NH_3$ (g %) | Phases solides |
|---|---|---|---|
| B............ | 30,6 | 7,40 | mono + bimolybdate |
| C............ | 22,0 | 4,67 | bi + paramolybdate |
| D (*)......... | 19,5 | 2,9 | paramolybdate + 8/3 |

(*) Valeur extrapolée.

Une comparaison avec les résultats bibliographiques montre que le bimolybdate [2.2.2] et le trimolybdate [3.2.3] ou [3.2.1] signalés par Funaki et Segawa ne sont pas retrouvés. Les anomalies dans le tracé des courbes de solubilités traduisent simplement le fait que certains auteurs ont mesuré des solubilités relatives à des domaines d'équilibre métastable du paramolybdate.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) H. W. FOOTE et W. M. BRADLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1936, p. 930.
(2) K. FUNAKI et T. SEGAWA, *Nippon Demkikagaku Zasshi*, 18, 1950, p. 152.
(3) Z. G. KAROV et F. M. PEREL'MANN, *Zhur. Neorg. Khim.*, 5, 1960, p. 713 et *Russ. J. inorg. Chem.*, 5, 1960, p. 343.
(4) A. J. VOGEL, *Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, London, 1961, p. 289 et 254.
(5) A. CHRETIEN, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 26.
(6) F. A. H. SCHREINMAKERS, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 76.
(7) H. DJOMAA, *Thèse*, *Docteur-Ingénieur* n° 48, Besançon, 1973.
(8) E. Y. RODE et V. N. TVERDOKHLEBOV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 3, 1949, p. 841.
(9) M. ONCHI et E. MA, *J. Phys. Chem.*, 67 (10), 1963, p. 2240.
(10) E. MA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37 (5), 1964, p. 648.
(11) I. LINDQVIST, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 159.
(12) M. J. SCHWING-WEILL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3795.

*Laboratoire de Physico-Chimie minérale II*
*associé au C. N. R. S. n°* 116,
*Université Claude-Bernard Lyon I,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système thallium-soufre : mise en évidence de la phase* TlS α *basse température*. Note (*) de MM. **Joseph Tudo**, **Bruno Dermigny** et **Bernard Jolibois**, présentée par M. Georges Champetier.

Une forme basse température de la phase TlS est mise en évidence dans l'examen radiocristallographique du système thallium-soufre. La formation et l'évolution thermique de cette nouvelle phase sont détaillées.

De récents travaux [(1), (2)] sur le système thallium-soufre ont permis d'établir le diagramme de phases par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X. Les combinaisons observées sont $Tl_2S$ (fusion congruente à 455°C), $Tl_4S_3$ (décomposition péritectique à 300°C), TlS (décomposition préritectique à 230°C), $Tl_2S_3$ (décomposé vers 100°C en TlS et $Tl_2S_5$) et $Tl_2S_5$ (décomposé péritectique à 124°C). Les compositions riches en soufre cristallisent dans des conditions particulières : fusion en tube scellé des mélanges de thallium et de soufre, trempe à l'air liquide, puis chauffage lent au-dessus de 65°C.

Dans le cadre de nos études sur le système thallium-oxygène-soufre, nous avons été amenés à préparer certains sulfures de thallium afin d'examiner leur oxydation. Toutes nos préparations se font à partir de soufre et du sulfure de thallium $Tl_2S$, précipité d'une solution d'acétate de thallium I par le sulfure d'hydrogène.

Les mélanges $Tl_2S$ et S (S/Tl compris entre 0,5 et 4) mis en tubes scellés sous vide sont portés pendant plusieurs jours à des températures comprises entre 20°C et la température de fusion du mélange considéré. L'analyse radiocristallographique révèle l'existence de produits purs et bien cristallisés pour les rapports S/Tl = 0,5-0,75-1 et 2,5 auxquels correspondent les formules $Tl_2S$, $Tl_4S_3$, TlS et $Tl_2S_5$.

$Tl_4S_3$ se forme au-dessus de 80°C, son spectre X est identique à celui de la forme α de Soulard et Tournoux (3).

Le sulfure $Tl_2S_5$ rouge, identique à celui déjà mentionné [(2), (4), (5)] se synthétise dès la température ordinaire.

Pour le rapport S/Tl = 1 et pour des températures supérieures à 100°C, le produit formé est le sulfure de thallium TlS déjà décrit [(2), (6)]. Par contre, le composé formé entre 35 et 100°C est différent, son spectre X (tableau) permet de le caractériser. Il existe mélangé soit à $Tl_4S_3$ (ou $Tl_2S$ si $T < 80°C$), soit à $Tl_2S_5$ dès que l'on s'écarte de la composition 1 Tl – 1 S : il ne peut s'agir que de la forme TlS α basse température.

Le dosage du thallium total et du soufre confirme le rapport S/Tl du mélange de départ. La mise en solution en milieu acide s'accompagne toujours d'une précipitation de soufre dans la proportion de un atome de soufre pour deux atomes de thallium; la détermination potentiométrique conduit à admettre que tout le thallium est au degré d'oxydation 1. Ces résultats ne permettent pas de conclure à l'existence d'un polysulfure de thallium I, $Tl^I_2S_2$ ou d'un sulfure de thallium I et de thallium III $Tl^ITl^{III}S_2$. Cette dernière solution est en accord avec la structure donnée par Kabre (2) pour la forme TlS β haute température. La résolution de celle de TlS α permettrait de trancher entre les deux hypothèses.

TABLEAU

| d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7,369..... | f | 3,480..... | TF | 1,952..... | F | 1,724..... | m |
| 3,864..... | TF | 2,864..... | TF | 1,849..... | tf | 1,677..... | f |
| 3,693..... | TF | 2,167..... | f | 1,759..... | f | 1,613..... | m |
| 3,619..... | m | 2,020..... | tf | 1,744..... | f | 1,379..... | f |

TlS α évolue par chauffage en TlS β comme le confirme l'analyse radiocristallographique à l'aide d'une chambre à régulation de température ; le passage se fait à 100°C lors d'une montée en température de 10°/h sous courant d'argon, mais a lieu dès 65°C après un mois en tube scellé. La transformation semble d'ailleurs irréversible car il nous a été impossible de préparer la forme α à partir de la forme β.

Sous atmosphère inerte, l'examen du spectre X, obtenu lors du chauffage révèle les formations successives de TlS β, $Tl_4S_3$ et $Tl_2S$.

L'oxydation a été étudiée par thermogravimétrie et diffraction des rayons X, lors d'un chauffage très lent (15°/h) et pour une masse de 1 mmole. TlS α donne dès 65°C le thiosulfate de thallium I, qui évolue à 250° en sulfate de thallium I après passage par la phase $Tl_2SO_2$, comme nous le montrerons dans une prochaine communication ; la phase TlS β chauffée dans les mêmes conditions donne directement $Tl_2SO_2$.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) S. Kabre, M. Guittard et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1043.
(2) S. Kabre, *Thèse*, Université Paris VI, 1974.
(3) M. Soulard et M. Tournoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 791.
(4) Vasilev, Nitrolskaya et Gerasimov, *Izvest. Akad. Nark. S. S. S. R. néorg Mater*, 9, 1973, p. 553.
(5) E. Frason et V. Scatturin, *Atti. Ist. Veneto Sci., Lettere ed Arti*, 114, 1955-1956, p. 61.
(6) H. Hahn et W. Klingler, *Z. anorg. chem.*, 260, 1949, p. 110.

*Institut Universitaire de Technologie d'Amiens*
*et Laboratoire de Chimie appliquée,*
*U. E. R. de Sciences,*
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractérisation de quelques halogénures complexes de bis (ammonioéthyl) ammonium.* Note (*) de MM. **Abdelaziz Daoud** et **René Perret**, présentée par M. Louis Néel.

$(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCuCl_4$, $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2BrCuBr_4$, $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClMnCl_4$ et $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCdCl_4$ forment une famille orthorhombique (*P n m a*) de composés dont les mailles contiennent quatre groupements formulaires. L'ion métallique divalent conserve un environnement octaédrique dont la déformation plus ou moins grande est liée à la nature de cet ion.

Le mélange de solutions alcooliques de chlorure cuivrique et de chlorure de bis (ammonioéthyl) ammonium de même concentration molaire laisse précipiter, sous forme de fines plaquettes d'allure rectangulaire un composé de formule chimique globale $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2CuCl_5$ (1), qui semblerait être celle d'un pentachlorocuprate II [(2), (3)]; ce composé est thermochrome : jaune d'or à la température ambiante, il devient jaune-orangé au-dessus de 120°C et vert-pâle au-dessous de −40°C.

La résolution de sa structure a permis de montrer qu'il offre la particularité de contenir à la fois, dans sa maille, des ions $Cl^-$ et des ions plan-carré $CuCl_4^{2-}$ en égale proportion : mettre sa formule sous la forme $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCuCl_4$ permet d'en rendre compte [(4), (5)]. Son spectre électronique d'ailleurs est très semblable à ceux des tétrachlorocuprates II d'ammoniums monosubstitués, également thermochromes, dans lesquels l'ion $Cu^{2+}$ a un environnement plan-carré [tableau I, (6) et (7)].

TABLEAU I

*Spectres électroniques* ($cm^{-1}$) *des ions complexes plan-carré* $CuCl_4^{2-}$

| | Transitions électroniques *d-d* | | Transferts de charges | |
|---|---|---|---|---|
| | $d_{x^2-y^2} \leftarrow (d_{xz}, d_{yz})$ — $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ | — $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$ | — $d_{x^2-y^2} \leftarrow \sigma$ | — $d_{x^2-y^2} \leftarrow \pi$ |
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCuCl_4$ ....... | 12 800 | 10 500 | 38 000 | – |
| $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$ (6) ............. | 13 000 | 10 700 | 38 500 | 24 000 |
| $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ (6) ............ | 12 800 | 10 500 | 38 500 | 24 000 |

Le composé de cuivre semblant être le seul sel de bis (ammonio-éthyl) ammonium à avoir été signalé, nous avons essayé de préparer d'autres complexes de même type. Au mode opératoire proposé par Jonassen et coll. (2), nous avons préféré la méthode évoquée précédemment, mise en œuvre pour obtenir de nombreux sels d'ammoniums monosubstitués [(7), (8)]. L'analyse chimique vient confirmer la formule proposée (tableau II).

TABLEAU II

*Résultats analytiques*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCuCl_4$ .... | Calc. % | Cu : 18,31 | Cl : 51,09 | C : 13,83 | N : 12,11 | H : 4,65 |
| | Obs. % | Cu : 18,2 | Cl : 51,0 | C : 13,7 | N : 12,2 | H : 4,7 |
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2BrCuBr_4$ .... | Calc. % | Cu : 11,16 | Br : 70,18 | C : 8,44 | N : 7,38 | H : 2,83 |
| | Obs. % | Cu : 11,2 | Br : 70,1 | C : 8,5 | N : 7,3 | H : 2,9 |
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClMnCl_4$ ... | Calc. % | Mn : 16,23 | Cl : 52,38 | C : 14,20 | N : 12,42 | H : 4,77 |
| | Obs. % | Mn : 16,2 | Cl : 52,2 | C : 14,1 | N : 12,4 | H : 4,7 |
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCdCl_4$ .... | Calc. % | Cd : 28,40 | Cl : 44,77 | C : 12,14 | N : 10,62 | H : 4,07 |
| | Obs. % | Cd : 28,3 | Cl : 44,8 | C : 12,3 | N : 10,8 | H : 4,0 |

D'une manière générale, les composés recueillis se présentent en fines plaquettes très fragiles, d'allure rectangulaire. Le dérivé de bromure cuivrique est noir à reflets pourpres; celui de chlorure de cadmium est blanc brillant alors que celui de bromure correspondant est plus terne et plus grisâtre; celui du chlorure de manganèse se caractérise par sa couleur rose très pâle; quant au dérivé du bromure de manganèse, il n'a jamais pu être obtenu pur : il contient toujours une proportion importante de bromure d'ammonium substitué et se trouve être, en outre, extrêmement hygroscopique.

TABLEAU III

*Paramètres cristallins des sels de bis (ammonioéthyl) ammonium P m m a, Z = 4*

| | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | V (Å$^3$) | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCuCl_4$ [([4]), ([5])] ... | 7,117 | 23,78 | 7,342 | 1 242 | 1,85 | 1,87 |
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2BrCuBr_4$ .......... | 7,430 | 24,16 | 7,733 | 1 388 | 2,72 | 2,70 |
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClMnCl_4$ .......... | 7,130 | 24,58 | 7,203 | 1 262 | 1,78 | 1,72 |
| $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCdCl_4$ .......... | 7,225 | 24,72 | 7,277 | 1 300 | 2,02 | 2,01 |
| σ.................................. | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 2 | – | – |

L'évaporation lente de solutions saturées de ces composés dans différents solvants (eau, méthanol ainsi que leurs mélanges en proportion 1/1, légèrement acidifiés ou non) permet d'obtenir des monocristaux suffisamment développés pour être utilisables dans une étude radiocristallographique. Les paramètres des mailles ont été déterminées par les méthodes classiques de cristal tournant et de Weissenberg; leurs valeurs ont été affinées à partir des dépouillements des diffractogrammes de poudre (tableau III) : tous ces composés appartiennent à une même famille orthorhombique de groupe spatial P *n m a*. Des mesures de densité, comparées aux valeurs calculées, par pycnométrie sous vide dans l'orthophtalate de butyle, montrent que les mailles contiennent quatre groupements formulaires.

TABLEAU IV

*Dépouillement du diffractogramme de poudre de* $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCdCl_4$

| $d_{obs}$ | I/I$_0$ | $h\ k\ l$ | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | I/I$_0$ | $h\ k\ l$ | $d_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12,35 ...... | 35 | 0 2 0 | 12,36 | 2,471........ | 10 | 0 10 0 | 2,472 |
| 6,18 ...... | 30 | 0 4 0 | 6,18 | 2,394........ | 15 | 1 7 2 | 2,392 |
| 5,127 ...... | 45 | 1 0 1 | 5,127 | 2,384........ | 20 | 2 7 1 | 2,386 |
| 4,736 ...... | 75 | 1 2 1 | 4,736 | 2,350........ | 15 | 2 8 0 | 2,348 |
| 4,118 ...... | 15 | 0 6 0 | 4,120 | 2,325........ | 10 | 0 3 3 | 2,327 |
| 3,950 ...... | 40 | 1 4 1 | 3,946 | 2,300........ | 20 | 1 0 3 | 2,300 |
| 3,639 ...... | 100 | 0 0 2 | 3,639 | 2,285........ | 25 | 3 0 1 | 2,286 |
| 3,612 ...... | 95 | 2 0 0 | 3,613 | 2,260........ | 40 | 1 2 3 | 2,261 |
| 3,250 ...... | 10 | 1 0 2 | 3,250 | 2,250........ | 20 | 3 2 1 | 2,248 |
| 3,177 ...... | 15 | 0 7 1 | 3,178 | 2,235........ | 20 | 2 8 1 | 2,235 |
| 3,089 ...... | 30 | 0 8 0 | 3,090 | 2,229........ | 15 | 1 10 1 | 2,227 |
| 3,023 ...... | 5 | 1 3 2 | 3,023 | 2,203........ | 5 | 3 3 1 | 2,203 |
| 2,728 ...... | 10 | 0 6 2 | 2,727 | 2,189........ | 5 | 2 9 0 | 2,187 |
| 2,646 ...... | 35 | 1 8 1 | 2,647 | 2,176........ | 15 | 2 6 2 | 2,177 |
| 2,564 ...... | 80 | 2 0 2 | 2,564 | 2,154........ | 5 | 1 4 3 | 2,155 |
| 2,508 ...... | 40 | 2 2 2 | 2,510 | 2,060........ | 10 | 0 12 0 | 2,060 |

L'isotype de ces composés traduit une conservation du motif structural. La structure de $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCuCl_4$ montre que l'environnement plan-carré du cuivre (Cu-Cl = 2,27 Å) peut être considéré comme la limite d'un environnement octaédrique très déformé par effet Jahn-Teller, en retenant les deux ions $Cl^-$ axiaux très éloignés de l'ion central, à 2,28 Å de $Cu^{2+}$. Avec le manganèse II, la déformation est moindre : $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClMnCl_4$ présente un spectre électronique très semblable à ceux des tétrachloromanganates d'ammoniums monosubstitués dans lesquels l'ion complexe $MnCl^{4-}$ est un octaèdre légèrement déformé de symétrie $D_{4h}$ [(9), (10), (11)].

Si ces différents composés présentent tous le même type d'arrangement structural, la longueur de la demi-diagonale de la face (*olo*) doit correspondre, au moins en première approximation, à une distance $M^{2+}-M^{2+}$ représentant une liaison longue et une liaison courte. Avec $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClCuCl_4$, $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ mesure 5,12 Å alors que la longueur Cu−Cl...Cu, déduite des données cristallographiques, est égale à 5,15 Å. Avec $(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2ClMnCl_4$, $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ a une longueur de 5,07 Å, proche de la somme des longueurs de liaison Mn−Cl et Mn...Cl, qui, par exemple dans $(C_3H_7NH_3)_2MnCl_4$, vaut 5,10 Å.

De manière plus générale, ces résultats montrent que le voisinage d'un ion ammonium monosubstitué $-NH_3^+$ situé en bout de chaîne paraît toujours stabiliser, autour de l'ion métallique divalent, un environnement octaédrique dont la déformation plus ou moins importante est liée à la nature même du métal. Le reste de la chaîne carbonée linéaire, par contre, ne semble pas exercer une grande influence même si elle contient un groupement ammonium disubstitué en son milieu, comme dans le cas présent.

(*) Séance du 28 avril 1975.

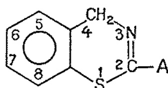
(1) H. Grossman et B. Schueck, *Z. Anorg. Chem.*, 50, 1906, p. 1.
(2) H. Jonassen, T. Crumpler et T. D. O'Brien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1709.
(3) M. Mori et S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1963, p. 1636.
(4) B. Zaslow et G. L. Ferguson, *Chem. Commun.*, 1967, p. 822.
(5) G. L. Ferguson et B. Zaslow, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 849.
(6) R. D. Willett, O. Liles, Jr et C. Michelson, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1885.
(7) A. Daoud, A. Thrierr-Sorel, R. Perret, B. Chaillot et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).
(8) A. Daoud et R. Perret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 657.
(9) J. J. Foster et N. S. Gill, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2625.
(10) E. R. Peterson et R. D. Willett, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 1879.
(11) A. Daoud, A. Thrierr-Sorel, R. Perret et B. Chaillot, (à paraître).

*Laboratoire de Recherches*
*sur la Réactivité des Solides*
*associé au C. N. R. S.,*
*Faculté des Sciences, Mirande,*
*6, boulevard Gabriel,*
*21000 Dijon*
et
*Centre de Recherches*
*scientifiques et techniques,*
*Carthage, Tunis.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques aspects de la décomposition en spectrométrie de masse des* 4 H-*benzothiazines*-1.3 *et de leurs oxo-dérivés*. Note (*) de M^mes **Danièle Bourgoin-Legay**, **Geneviève Le Page** et M. **Roger Boudet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs fournissent ici les résultats les plus importants de la fragmentation en spectrométrie de masse d'un certain nombre de benzothiazines-1.3 et de leurs dérivés et ils proposent un mécanisme vraisemblable à leur ionisation.

Les benzothiazines -1.3 :

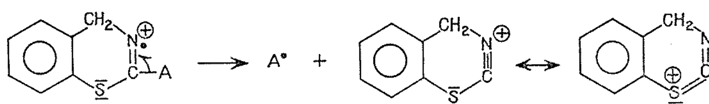



non plus que leurs dérivés ([1]), n'avaient fait jusqu'alors l'objet d'une quelconque étude en spectrométrie de masse. Nous livrons ici les résultats essentiels du dépouillement d'une vingtaine de spectres de ces composés.

THIAZINES. — *Pic moléculaire*. — Tandis qu'il atteint 10 à 30 % du pic de base pour les alcoyl-2 thiazines, le pic moléculaire est beaucoup plus variable (2 à 84 %) pour les dérivés arylés sans qu'on puisse d'ailleurs établir un rapport entre structure et hauteur du pic : [nitro-3′ phényl]-2 : 54 %; [dinitro-3′,5′ phényl]-2 : 2 %.

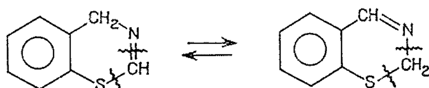
P+1 : 17,  P+2 : 9 ([2]).

— *Pic* 148. — Le détachement de la chaîne latérale en 2 correspond à la présence d'un fragment de masse 148. Ce fragment apparaît, on pouvait s'y attendre, comme négligeable pour les dérivés arylés; il peut au contraire atteindre 77 % du pic de base dans le cas des alcoyl-2 thiazines. Au nombre des interprétations vraisemblables de la rupture figurerait la suivante :




Il est assez étonnant de constater qu'aucune trace de ce tronçon ne figure dans le spectre de la thiazine de base.

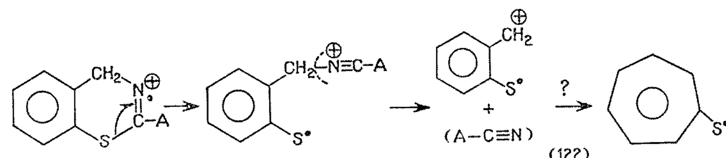
— *Pics* 136-137. — Cette fragmentation, d'une importance sensiblement égale pour les deux pics (100 et 92 %), n'apparaît que pour le cycle fondamental dont elle constitue la manifestation la plus importante. Conséquence possible de l'équilibre prototropique, correspondant à une perte de 12 ou 13 unités de masse, l'ion apparu serait le résultat d'une double rupture de l'édifice :



qui mènerait, pensons-nous, à du benzisothiazole (M = 135) plus ou moins hydrogéné.

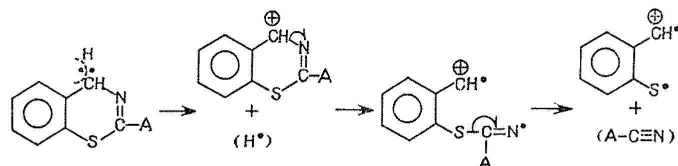
– *Pic* 122. – Il constitue de loin le fragment le plus important et même souvent le pic de base du spectre des thiazines elles-mêmes (participation moyenne 93 %; P+1 : 22; P+2 : 10).

Le développement suivant pourrait justifier sa formation dès lors que l'on admet encore l'azote comme site cationique.

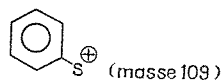



l'ion benzylique se réarrangeant probablement en ion tropylium substitué.

Un peu plus délicate est l'interprétation du pic P – 1 (M = 121) dont l'importance, pour les thiazines elles-mêmes, est partout comparable au précédent. Le pic P – 1 accompagne d'ailleurs, notons-le, un nombre important d'ions parents dans le spectre et notamment quelques ions moléculaires. Il paraît devoir résulter d'un départ initial d'hydrogène aux dépens du méthylène intracyclique dont le carbone deviendrait le site cationique initial. Dans le cas précis du tronçon 121, ceci pourrait se développer :




– On note en outre, dans nos spectres, l'existence irrégulière, rarement importante, du pic :

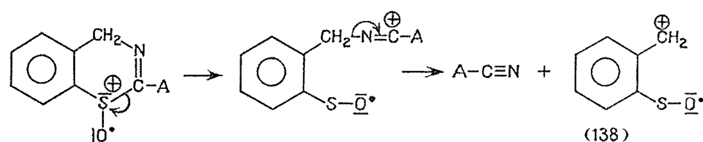



ainsi que de l'*ion tropylium* (5 % en moyenne) et naturellement de tous les pics caractéristiques de noyaux benzéniques, aux masses :

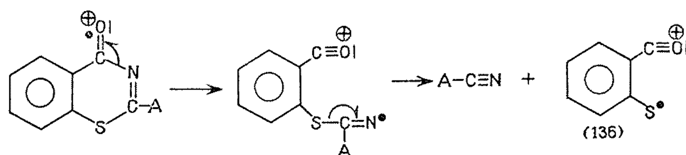
77-78 (35 %); 51 (9 %); 39 (8 %).

Les inévitables fragments 32, 28 (air) et 18 (eau) sont partout présents. Il n'est toutefois pas exclu que la masse 28 soit partiellement fournie par l'ion $[CH_2-N]^{\oplus}$, et la masse 18 par l'ion $NH_4^{\oplus}$.

OXO-1 DÉRIVÉS. – Le seul pic réellement caractéristique se situe ici à la *masse* 138. Sa formation résulterait, pensons-nous, d'un arrachement primaire d'électron au niveau de l'oxygène anionique et s'achèverait sur l'évolution d'un site ionique :



OXO-4 DÉRIVÉS. — On peut aisément identifier la présence en 4 du groupement oxygéné par l'existence d'un pic à la *masse* 136 qui constitue, de manière apparemment constante, le pic de base (P+1 : 10; P+2 : 5) et n'existe habituellement pas, nous l'avons vu, pour les thiazines elles-mêmes. Une interprétation plausible de son apparition utiliserait l'atome d'oxygène comme site ionique initial et verrait une évolution ultérieure d'un site radicalaire :




La stabilité de la molécule neutre formée, de même que celle reconnue à l'ion acylium justifieraient l'importance du pic observé.

(*) Séance du 24 mars 1975.

(1) D. BOURGOIN-LEGAY et R. BOUDET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 12, 1967, p. 4441; D. BOURGOIN-LEGAY et R. BOUDET, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 372.

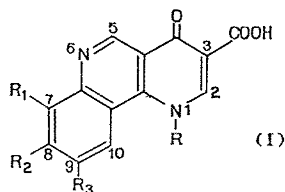
(2) Les chiffres indiqués représentent les valeurs moyennes des contributions isotopiques les plus courantes pour le pic parent considéré.

*Laboratoire de Synthèse organique,*
*Faculté des Sciences de Dakar,*
*Sénégal.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides alkyl-1 oxo-4 dihydro-1.4 benzo [h] naphtyridine-1.6 carboxyliques-3 à action antibactérienne.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson, Pierre de Lajudie, Michel Antoine, Philippe Girard** et Mme **Simone Chabassier**, présentée par M. Jacques Trefouël.

Les produits de condensation (III) des chloro-4 éthoxycarbonyl-3 quinoléines et des N-alkyl β-alanines sont estérifiés par l'éthanol. La cyclisation des diesters (IV) par le tertiobutylate de potassium donne les alkyl-1 éthoxycarbonyl-3 oxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 benzo [*h*] naphtyridines-1.6 (V), dont la bromation, suivie de déshydrohalogénation, conduit aux alkyl-1 éthoxycarbonyl-3 oxo-4 dihydro-1.4 benzo [*h*] naphtyridines-1.6 (VII), qui sont saponifiées en acides correspondants (I).

Nous avons précédemment décrit une synthèse d'acides alkyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxyliques dans laquelle le noyau dihydropyridine est créé à partir du produit de condensation d'un β-alkylaminopropionate d'éthyle et d'une chloro-4 éthoxycarbonyl-5 pyrimidine (1). Certains des produits ainsi préparés ont des propriétés antibactériennes intéressantes [(2), (3)]. Nous rapportons ici un mode de synthèse semblable pour l'obtention d'acides alkyl-1 oxo-4 dihydro-1.4 benzo [*h*] naphtyridine-1.6 carboxyliques (I). Certains d'entre eux ont également des actions antibactériennes marquées.

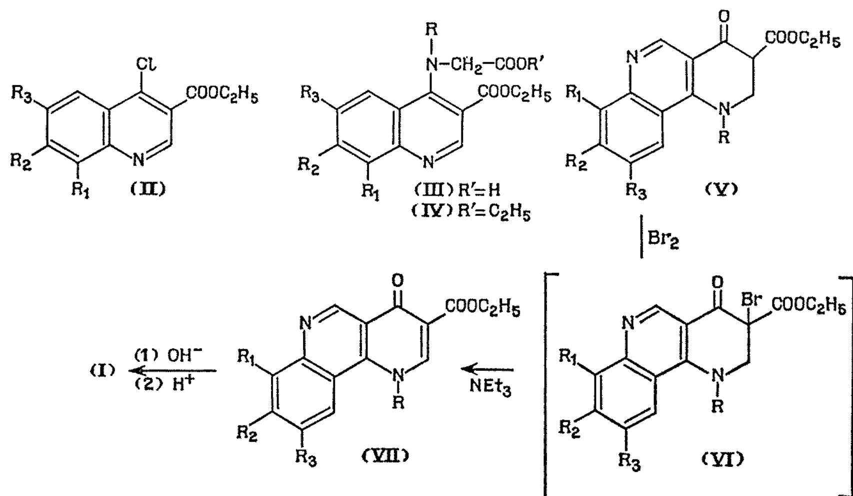


(I)

Les matières premières sont des éthoxycarbonyl-3 chloro-4 quinoléines (II) (4) dont l'halogène est relativement peu réactif : la réaction avec les esters des acides β-N-alkylaminopropioniques nécessite des températures voisines de 100° et des durées de chauffage incompatibles avec la faible stabilité des aminoesters qui, dans ces conditions, subissent une réaction de rétro-Michael. La condensation des esters halogénés (II) est plus facilement obtenue avec les dérivés N-alkylés de la β-alanine, en présence d'un accepteur de l'hydracide formé dans la réaction.

L'estérification des acides-esters (III) donne les diesters (IV), dont la cyclisation selon Dieckmann, fournit les alkyl-1 éthoxycarbonyl-3 oxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 benzo [*h*] naphtyridines-1.6 (V). Celles-ci, (1 mole), traitées par le brome (1 mole), donnent les dérivés monosubstitués (VI) (non isolés) qui, déshydrohalogénés par les amines tertiaires grasses, conduisent aux alkyl-1 éthoxycarbonyl-3 oxo-4 dihydro-1.4 benzo [*h*] naphtyridines-1.6 (VII), dont la saponification fournit les acides (I).

La condensation des dérivés halogénés (III) (1 mole), par exemple avec la N-éthyl β-alanine est conduite à l'ébullition dans l'éthanol, avec un excès de l'amino-acide (2 moles) et la quantité correspondante (2 moles) d'une amine tertiaire grasse (triéthylamine).




Pour des concentrations identiques, la vitesse de réaction (appréciée par le dosage des ions $Cl^-$ apparus dans le milieu) dépend de la nature et de la position des radicaux $R_1$, $R_2$ et $R_3$. Le tableau (I) donne, pour quelques exemples, le temps d'apparition $t$ de 85 à 90 % de la quantité théorique d'halogène ionisé, en fonction de ces substituants. A ce stade, le solvant est évaporé, le résidu est repris par une solution de $Na_2CO_3$ à 10 %. Après extraction ($CHCl_3$), la solution est amenée à pH 6-6.5. Le précipité est essoré, séché, et recristallisé. Les constantes d'acides-esters (III), pour lesquels $R = C_2H_5$, sont données dans le tableau (I) [(5), (6)] (Rdt 50-80 %).

TABLEAU I

| $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $t$ | (III, $R = C_2H_5$) (F°C) | |
|---|---|---|---|---|---|
| H | H | H | 6 H | 116 | (oxyde d'isopropyle) |
| $CH_3$ | H | H | 12 H | 120-121 | (cyclohexane) |
| H | $CH_3$ | H | 8 H | 132 | (cyclohexane/benzène) |
| H | H | $CH_3$ | 4 H | 143 | (oxyde d'isopropyle) |
| $CH_3$ | $CH_3$ | H | 15 H | 120 | (benzène/oxyde d'isopropyle) |
| $CH_3$ | H | $CH_3$ | 16 H | 96 | (oxyde d'isopropyle/cyclohexane) |
| H | $CH_3$ | $CH_3$ | 11 H | 174 | (cyclohexane/benzène) |
| Cl | Cl | H | 5 H | 150 | (éthanol) |
| F | H | H | 1 H | 108 | (éthanol) |
| Cl | H | H | 6 H | 130 | (benzène) |

L'estérification des acides (III) est réalisée selon Patel et Price (7) : un acide (III) (1 mole), en solution ou suspension dans 10 à 20 fois son poids d'éthanol, est traité par 1 à 1,5 mole de $SOCl_2$ ($0° < t < 30°C$). Après repos (12 h), le solvant est chassé, le résidu est repris par une solution de $Na_2CO_3$ et extrait au benzène. L'évaporation du solvant laisse le diester (IV), sous forme d'une huile, le plus souvent incristallisable (rendement voisin de

a théorie). Un diester brut (1 mole), dissous dans 10 fois son poids de toluène, est ajouté, sous bonne agitation, à 1,1 mole de tertiobutylate de potassium dans 20 volumes de tertiobutanol ($15 < t < 20$°C). Après repos 2 à 3 h, le mélange est versé dans 4 à 5 volumes d'eau glacée. La solution aqueuse, séparée, est additionnée de 1,2 mole d'acide acétique; le β-cétoester (V) qui précipite est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé. Le tableau II donne les constantes des composés (V) correspondant aux acides-esters du tableau I.

Tableau II

| $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | (V) (F°C) | (VII) (F°C) | (I) (F°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| H | H | H | 74-76 | 206 | (*a*) 260 |
| $CH_3$ | H | H | 90-92 | 190 | (*b*) 259 (déc) |
| H | $CH_3$ | H | 75 | 192 | (*c*) 328 |
| H | H | $CH_3$ | 96-97 | 194 | (*d*) 278 |
| $CH_3$ | $CH_3$ | H | 126 | 195 | (*e*) 303 (déc) |
| $CH_3$ | H | $CH_3$ | 92 | 188 | (*f*) 270 |
| H | $CH_3$ | $CH_3$ | 112 | 246 | (*g*) 318 |
| Cl | Cl | H | 191 | 251 | (*f*) 329 (déc) |
| F | H | H | 127 | 235 | (*g*) 296 |
| Cl | H | H | 130 | 218 | (*e*) 302 |

Les techniques utilisées pour l'halogénation et la déshydrohalogénation des céto-esters (V) sont identiques à celles décrites précédemment [1]. Les constantes des éthyl-1 éthoxycarbonyl-3 oxo-4 dihydro-1.4 benzo [*h*] naphtyridines-1.6 (VII). (Rdt 70 à 80 %) sont consignées dans le tableau II. La saponification des esters (VII), en milieu hydro-alcoolique à température ordinaire, conduit aux acides (I), recristallisés dans le DMF. Leurs constantes sont indiquées dans le tableau II.

Tableau III

| | I *a* | I *b* | I *c* | I *e* | I *f* | I *g* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Staphylocoque 209 P | >100 | 1,6-12,5 | >100 | 0,4-1,6 | 3,1 | 25 |
| Streptocoque M 19 | >100 | 25 | 50 | 12,5 | 6,2 | 50 |
| *Bacillus subtilis* 6633 | 12,5 | 0,4 | 12,5 | 0,1-0,4 | >100 | 12,5 |
| *Bordetella bronchiseptica* 4617 | >100 | 50 | >100 | 6,2 | >100 | >100 |
| *Ps. aeruginosa* A.22 | >100 | 100 | >100 | 6,2-12,5 | >100 | >100 |
| *E. coli* 95 I. S. M | >100 | 6,2 | >100 | 12,5 | >100 | >100 |
| *E. coli* 54.027 O. M. S | >100 | 3,1 | >100 | 3,1-12,5 | >100 | >100 |
| *Kleb. pneumoniae* 10.031 | 3,1 | 0,8 | 50 | 0,8- 3,1 | >100 | 50 |
| *Salm. typhi* 0901 | 12,5 | 6,2 | >100 | 3,1- 6,2 | >100 | >100 |
| *Sh. sonnei* I. P. S | 12,5 | 3,1 | >100 | 1,6 | >100 | >100 |
| *Pr. vulgaris* 1253 | 3,1 | 0,8-1,6 | 6,2 | 0,05-1,6 | 1,6 | >100 |
| *Pr. mirabilis* Nig | 1,6 | 3,1-6,2 | >100 | 1,6 -3,1 | >100 | >100 |
| *Pr. morgani* A.236 | >100 | 0,2 | 1,8 | 0,05-0,2 | 0,4 | >100 |

Les propriétés antibactériennes des acides les plus actifs (I *b* et I *e*) et de composés voisins sont données dans le tableau III qui indique les concentrations minimales inhibitrices (µg/cm³) pour divers microorganismes (méthode des dilutions en milieu gélosé).

L'activité maximale est observée pour le dérivé diméthylé en 7,8 (I *e*); ses isomères (I *f*) et (I *g*) sont peu actifs. De même, le dérivé méthylé en 7 (I *b*) est sensiblement plus actif que ses isomères (I *c*) et (I *d*).

L'application des méthodes décrites ci-dessus nous a permis de préparer d'autres acides (I) différemment substitués en $R_1$, $R_2$ et $R_3$. Le composé (I *e*) est le plus actif que nous ayons étudié. Le remplacement de $R = -C_2H_5$ par $R = -CH_3$ diminue l'activité.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) M. Pesson, M. Antoine, S. Chabassier, P. Girard et D. Richer, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 717.

(2) M. Pesson, P. de Lajudie, M. antoine, S. Chabassier, D. Richer et P. Girard, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1169.

(3) P. de Lajudie, F. Roquet, M. Reynier et P. Adamovicz, *Comptes rendus*, 279, série D, 1974, p. 1931; P. de Lajudie, *J. Pharmacol. Clin.*, 1974, p. 155.

(4) C. E. Kaslow et W. R. Clarck, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 55.

(5) Les substances décrites ont donné des microanalyses satisfaisantes (CHN).

(6) Les points de fusion < 260°C ont été déterminés au banc Kofler, les autres au bloc Maquenne.

(7) R. P. Patel et S. Price, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3575.

*Service de Recherches,*
*Laboratoire Roger Bellon,*
90, *rue Marcel-Bourdarias,*
94140 *Alfortville.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle voie d'accès aux composés cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Yves Frangin** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Les organozinciques allyliques réagissent avec divers composés acétyléniques vrais, porteurs de groupes substituables en α de la triple liaison, pour conduire à des dérivés cyclopropaniques.

Dans une Note antérieure nous avions signalé la réaction du bromure d'allylzinc avec le diéthoxy-1.1 propyne, réaction qui conduit à l'éthoxy-1 diallyl-2.2 cyclopropane **1** (1) :

$$C_2H_5O-CH-C(CH_2-CH=CH_2)_2 \quad \mathbf{1}$$
(cycle : les deux carbones reliés par $CH_2$)

(conditions : 1 h à 35°; Rdt 37 %).

Le composé **1** est accompagné d'une très faible quantité de triallyl-1.1.2 cyclopropane révélé par spectrographie de $RMN^{13}C$.

L'addition des bromures d'allylzinc et de méthallylzinc sur l'organomagnésien du diéthoxy-1.1 propyne aboutit, dans chaque cas, à un terme unique, selon le schéma réactionnel suivant :

$$(C_2H_5O)_2CH-C\equiv CMgBr \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ CH_2=C(R)-CH_2ZnBr} CH_2=C(R)-CH_2-CH-C[CH_2-C(R)=CH_2]_2$$
(cycle : les deux carbones reliés par $CH_2$)

R = H : organozincique/substrat = 2,5 ; 3 h à 65°; Rdt 37 %,

R = $CH_3$ : organozincique/substrat = 3,75; 1 h 30 mn à 65°; Rdt 55 %.

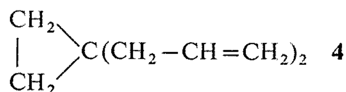
Nous avons échoué dans une tentative d'extension de ce type de réaction à la synthèse de dérivés cyclobutaniques. Ainsi, lorsque le bromure d'allylzinc est condensé sur le diéthoxy-1.1 butyne-3 ou sur son organomagnésien, seuls sont isolés les composés d'addition normale **2** et **3**, après hydrolyse à l'eau neutre :

$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-C(=CH_2)-CH_2-CH=CH_2 \quad \mathbf{2}$$

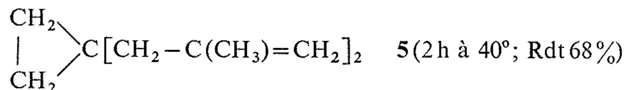
$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-C(CH_3)(CH_2-CH=CH_2)_2 \quad \mathbf{3}$$

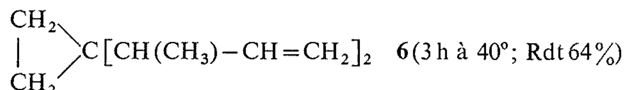
Par contre la formation de cyclopropanes par cette voie s'est avérée fructueuse à partir du bromure de propargyle. Ce dernier réagit avec le bromure d'allylzinc pour conduire

au diallyl-1.1 cyclopropane **4** (conditions : 1 h 30 mn à 40°; Rdt 54 %) :



De même, les bromures de méthallylzinc et de crotylzinc conduisent avec le même substrat aux dérivés cyclopropaniques **5** et **6** :

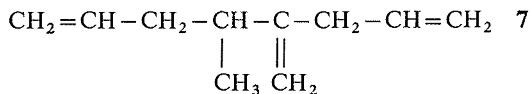


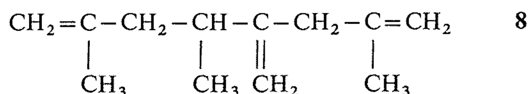


Le composé **6** a la particularité de provenir d'une transposition allylique totale du bromure de crotylzinc. Ce résultat est remarquable, comparé aux produits d'addition normale sur les hydrocarbures acétyléniques vrais. En effet, avec ceux-ci il y a rétention de structure du motif crotylique lors de la double addition de l'organozincique sur la triple liaison carbone-carbone ([1]).

Nous n'avons pas pu étendre cette technique de cyclisation aux bromures propargyliques supérieurs : avec le bromure d'allylzinc, le bromo-1 hexyne-2 subit une réaction de substitution directe de l'halogène. Seul le nonène-1 yne-5 est obtenu (Rdt 67 %). L'addition des organozinciques allyliques sur le bromo-3 butyne conduit à des mélanges dans lesquels le dérivé cyclopropanique est présent à l'état de traces.

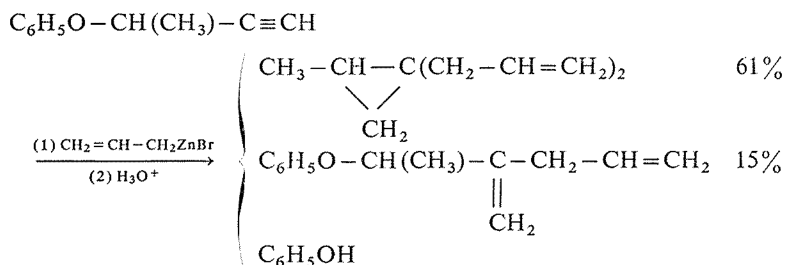
Cette orientation différente de la réaction, par rapport au bromure de propargyle, a son origine dans la grande mobilité du brome secondaire. Par conséquent, la substitution directe de l'halogène par un groupe allylique empêche la cyclisation ultérieure de l'intermédiaire d'addition issu du bromo-3 butyne. Ceci explique la formation notable des hydrocarbures **7** et **8** lors de l'action des bromures d'allylzinc et de méthallylzinc sur le bromo-3 butyne :





Pour s'affranchir d'un substituant trop mobile en α de la triple liaison, nous avons essayé de réaliser la cyclisation par condensation des organozinciques allyliques sur des éther-oxydes propargyliques ou leurs organomagnésiens : si le mélange réactionnel du bromure d'allylzinc avec le méthoxy-1 propyne-2 est chauffé plusieurs heures à reflux du tétrahydrofuranne, en présence de HMPT ou de DMSO, nous séparons les produits de l'addition normale accompagnés par un peu de diallyl-1.1 cyclopropane **4**.

Dans ce cas la cyclisation est donc laborieuse. Par contre, elle devient aisée avec les oxydes de phényle et de propargyle; comme on pouvait s'y attendre, le groupe phénoxy part plus facilement que le groupe méthoxy. Ainsi, le bromure d'allylzinc réagit sur le phénoxy-2 butyne - selon le schéma




(conditions : 1 h 30 mn à 40°, puis 3 h à 65°).

Enfin, la condensation du bromure d'allylzinc sur l'organomagnésien du phénoxy-1 propyne-3 donne exclusivement le diallyl-1.1 cyclopropane **4** (conditions : 4 h à 65°; Rdt 56 %).

Ces résultats laissent entrevoir le large champ d'application de cette méthode de cyclisation. Nous nous proposons de poursuivre ce travail.

La structure de tous les produits a été vérifiée par analyse carbone-hydrogène, mesure de masse molaire et spectrographie infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) Y. Frangin et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 885.

*Université de Paris VI,*
*Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Bât. F,
11, *quai Saint-Bernard,*
75230 *Paris Cedex* 05.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le coefficient de pouvoir thermoélectrique des matériaux non stoechiométriques.* Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy**, **Jean-Louis Carpentier** et **Jean-Jacques Oehlig**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs examinent les conséquences de l'équation d'état $f[\mathrm{P}, \mathrm{T}(\mathbf{r}), p_{\mathrm{O}_2}(\mathbf{r}), x(\mathbf{r})] = 0$, vérifiée en tout point **r** d'une phase oxyde non stoechiométrique en équilibre local, sur la nature et l'origine des phénomènes thermoélectriques.

« $k$ » désignant l'ensemble des variables fixant la pression partielle d'oxygène à température donnée, le coefficient de p. t. e. $\alpha_{\mathrm{T},k}$ est mesurable par $\lim_{\substack{k \\ \Delta \mathrm{T} \to 0}} \Delta \mathrm{V}/\Delta \mathrm{T}$ au second ordre près en $\Delta \mathrm{T}$ [8] : $\Delta \mathrm{V}$ et $\Delta \mathrm{T}$ étant relatifs à la chaîne Pt-oxyde-Pt.

Ils démontrent que $\alpha_{\mathrm{T},k}$ est la résultante de trois contributions différentes :

$\alpha_{\mathrm{T}}(x)$ : coefficient de p. t. e. à composition chimique constante;

$\alpha_{\mathrm{T}}(n.s)$ : coefficient de p. t. e. de non-stœchiométrie;

$\alpha_{\mathrm{T}}(p_{\mathrm{O}_2})$ : coefficient de p. t. e. dû à un gradient expérimental des pressions partielles d'oxygène.

Sous pression totale constante et au point **r** d'une phase métal-oxygène en équilibre local, la composition chimique $x(\mathbf{r})$ est fonction de la température $\mathrm{T}(\mathbf{r})$ et de la pression partielle d'oxygène $p_{\mathrm{O}_2}(\mathbf{r})$. Cette propriété, qui correspond à une relation du type $x(\mathbf{r}) = f[\mathrm{T}(r), p_{\mathrm{O}_2}(\mathbf{r})]$, pose des problèmes théoriques et expérimentaux particuliers lorsque le phénomène étudié fait intervenir les gradients des variables intensives. C'est le cas des effets thermoélectriques pour lesquels nous proposons une analyse détaillée.

Dans le domaine de validité de l'approximation linéaire des phénomènes irréversibles, le coefficient de p. t. e. d'un matériau est défini dans l'état stationnaire par :

$$\alpha(\mathbf{r}) = \left[\mathbf{grad}_{\mathbf{r}} \frac{\bar{\mu}(\mathbf{r})}{q} \Big/ \mathbf{grad}_{\mathbf{r}} \mathrm{T}(\mathbf{r})\right]_{\mathbf{J}(\mathbf{r})=0},$$

où $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ et $\bar{\mu}(\mathbf{r})$ représentent respectivement le vecteur densité de courant et le potentiel électrochimique des porteurs de charge $q$ [(1) à (4)].

Pour un oxyde, $\bar{\mu}(\mathbf{r})$ est fonction de $x(\mathbf{r})$ et $\mathrm{T}(\mathbf{r})$; il s'ensuit :

$$\mathbf{grad}_{\mathbf{r}} \bar{\mu}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x}\right)_{\mathrm{T}} . \mathbf{grad}_{\mathbf{r}} x(\mathbf{r}) + \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{x} . \mathbf{grad}_{\mathbf{r}} \mathrm{T}(\mathbf{r}),$$

avec

$$\mathbf{grad}_{\mathbf{r}} x(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial x}{\partial p_{\mathrm{O}_2}}\right)_{\mathrm{T}} . \ \mathbf{grad}_{\mathbf{r}} p_{\mathrm{O}_2}(\mathbf{r}) + \left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{T}}\right)_{p_{\mathrm{O}_2}} . \mathbf{grad}_{\mathbf{r}} \mathrm{T}(\mathbf{r}).$$

L'expression donnant le coefficient de p. t. e. local s'écrit donc :

$$\alpha[x(\mathbf{r}), \mathrm{T}(\mathbf{r})] = \frac{1/q\,[(\partial\bar{\mu}/\partial \mathrm{T})_x + (\partial\bar{\mu}/\partial x)_{\mathrm{T}}(\partial x/\partial \mathrm{T})_{p_{\mathrm{O}_2}}]\,\mathbf{grad}_{\mathbf{r}}\,\mathrm{T}(\mathbf{r}) + 1/q\,(\partial\bar{\mu}/\partial p_{\mathrm{O}_2})_{\mathrm{T}}\,\mathbf{grad}_{\mathbf{r}}\,p_{\mathrm{O}_2}(\mathbf{r})}{\mathbf{grad}_{\mathbf{r}}\,\mathrm{T}(\mathbf{r})}.$$

Elle s'adapte parfaitement à ce que l'on peut observer lors de la mesure de la d. d. p. $\Delta V = V_D - V_A$, existant entre les extrêmités d'un thermocouple Pt-oxyde-Pt (schématisé ci-dessous). En effet, la valeur $p_{O_2}(\mathbf{r})$ dépend d'un ensemble « $k$ » de paramètres relatifs à la composition de la phase gaz (5) à (7) et de T (**r**); par suite, à « $k$ » constant, la présence d'un gradient de température entraîne celle d'un gradient de pression d'oxygène parfaitement déterminé. Dans ces conditions, $\bar{\mu}(\mathbf{r})$ n'est plus fonction de point que par l'intermédiaire de la température et l'on a $\alpha_{T,k} . dT = (1/q)\, d\bar{\mu}$; il est donc possible d'intégrer sur T le long de la chaîne thermoélectrique. Compte tenu de la relation $\bar{\mu}(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r}) + q . V(\mathbf{r})$ dans laquelle $\mu(\mathbf{r})$ et $V(\mathbf{r})$ sont les potentiels chimique et électrostatique locaux, on montre (8) que

$$\alpha_{T,k} = \lim_{\substack{k \\ T' \to T}} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T,k},$$

au second ordre près comme pour les matériaux homogènes mais, dans le cas des oxydes, le coefficient de p. t. e. varie avec la température par l'intermédiaire des deux variables distinctes $x_k(T)$ et T.

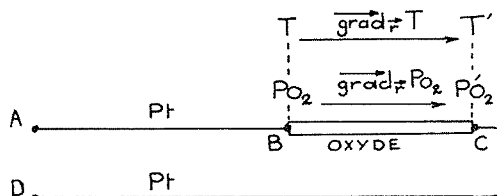



Schéma de la chaîne thermoélectrique utilisée pour l'étude du coefficient de p. t. e. d'un oxyde.

— En négligeant la contribution du platine, la d. d. p. thermoélectrique $\Delta V_{AD}$ est déduite de l'intégration de $d\bar{\mu} = \alpha_{T,k}\, dT$ le long de la chaîne.

— A partir de $\mu_{Pt}(A) = \mu_{Pt}(D)$ de $\bar{\mu}_{Pt}(B) = \bar{\mu}_{ox}(B)$ et de $\bar{\mu}_{Pt}(C) = \bar{\mu}_{ox}(C)$ il vient

$$\Delta\bar{\mu}_{AD} = \Delta V_{AD} = \int_T^{T'} \alpha_{T,k}\, dT$$

d'où

$$\alpha_{T,k} = \lim_{\substack{k \\ T' \to T}} \frac{\Delta V_{AD}}{T'-T}.$$

Nous avons traduit cette caractéristique fondamentale en posant

$$V(\mathbf{r}) = V[x(\mathbf{r}), T(\mathbf{r})];$$

un calcul analogue au précédent conduit à

$$\alpha_{T,k} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p_{O_2}k} + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial p_{O_2k}}\right)_T \left(\frac{\partial p_{O_2}}{\partial T}\right)_k.$$

Le coefficient de p. t. e. d'un oxyde obtenu expérimentalement par $\lim_{T' \xrightarrow{k} T} \Delta V/\Delta T$, est donc la résultante de trois contributions que nous avons notées :

$\alpha_T(x) = (\partial V/\partial T)_x$, coefficient de p. t. e. à composition chimique donnée;

$\alpha_T(n.s) = (\partial V/\partial x)_T (\partial x/\partial T)_{p_{O_2}k}$, coefficient de p. t. e. de non-stœchiométrie;

$\alpha_T(p_{O_2}) = (\partial V/\partial x)_T . (\partial x/\partial p_{O_2} k)_T (\partial p_{O_2}/\partial T)_k$, terme correctif dû aux pressions partielles d'oxygène.

Avant toute analyse théorique des résultats, il importe donc de connaître séparément $\alpha_T(x)$, $\alpha_T(n.s)$ et $\alpha_T(p_{O_2})$. Nous présenterons dans une prochaine publication les techniques mises au point à cet effet et leur application à l'étude des protoxydes de fer et de cobalt.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) T. C. Harman et J. M. Honig, *Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Applications*, McGraw Hill Book Company, 1967.

(2) R. R. Heikes et Ure, *Thermoelectricity*, Interscience, N. Y., 1961.

(3) Tavernier et Calecki, *Introduction aux phénomènes de transport linéaires dans les semi-conducteurs*, Masson et Cie, 1970.

(4) H. J. Goldsmid, *A Heywood Book*, Temple Press books LTD, London, 1964.

(5) J. J. Oehlig, A. Jamet et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1021.

(6) J. J. Oehlig, *Thèse d'État*, Amiens, juin 1974.

(7) H. Le Brusq, J.-J. Oehlig, J.-P. Delmaire et A. Duquesnoy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.

(8) J.-L. Carpentier, *Thèse de 3e cycle*, Amiens, mars 1975.

*Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,*
*U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,*
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

CHIMIE DES SOLIDES. – *Deux nouveaux composés oxygénés du molybdène et du tungstène* (+V) : $CrMoO_4$ *et* $CrWO_4$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Doumerc, Michel Pouchard** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

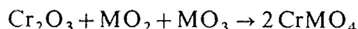
Un molybdate et un tungstate (+ V) de chrome inédits de formules $CrMoO_4$ et $CrWO_4$ ont été obtenus à 1 000°C en tube scellé par action de l'oxyde $Cr_2O_3$ sur des mélanges stœchiométriques $MO_2 + MO_3$ ou $M + MO_3$ (M = Mo, W). Les phases obtenues comportent la symétrie monoclinique C 2/*m* et sont isotypes de $AlWO_4$. Des études physiques préliminiares semblent confirmer l'existence de paires atomiques W-W dans $CrWO_4$.

L'obtention récente du tungstate (+V) d'aluminium $AlWO_4$ (1) a montré qu'il était possible de stabiliser le degré d'oxydation +V du tungstène au sein d'une phase oxygénée isolante alors que dans les bronzes oxygénés de tungstène, $Na_xWO_3$ par exemple, c'était la délocalisation des électrons 5 *d* qui était responsable de leur stabilité (2). Rappelons toutefois que la synthèse de $NaWO_3$ ($x = 1$) ne peut s'effectuer que sous très haute pression (3).

Dans le tungstate (+V) $AlWO_4$ l'électron $5\,d^1$ participe en fait à une liaison homopolaire que chaque atome de tunsgtène contracte avec l'un de ses voisins. Cet appariement se traduit dans le réseau de $AlWO_4$ par la formation de paires atomiques W-W (4) analogues à celles des phases $Cr_xV_{1-x}O_2$ de type $M_2$ (5).

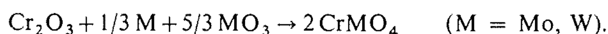
Il nous a paru intéressant d'étendre ce travail à la synthèse et à l'étude de nouveaux molybdates et tungstates (+V) inédits tels que $CrMoO_4$ et $CrWO_4$, pour lesquels on pouvait espérer une analogie structurale avec $AlWO_4$.

La préparation d'échantillons pulvérulents de $CrMoO_4$ et de $CrWO_4$ a été effectuée en phase solide selon l'une des deux réactions



$$Cr_2O_3 + MO_2 + MO_3 \rightarrow 2\,CrMO_4$$

et



$$Cr_2O_3 + 1/3\,M + 5/3\,MO_3 \rightarrow 2\,CrMO_4 \qquad (M = Mo, W).$$

Les mélanges stœchiométriques de $Cr_2O_3$, M et $MO_3$ ou $Cr_2O_3$, $MO_2$ et $MO_3$, rendus homogènes par broyage prolongé, sont chauffés en tubes scellés de quartz à une température de 1 000°C pendant 24 h environ, puis trempés. Les produits de réaction sont gris.

Le degré d'oxydation +V du tungstène a été vérifié par analyse thermogravimétrique sous courant d'oxygène.

Le tableau I indique une grande similitude entre les diffractogrammes de $CrMoO_4$, $CrWO_4$ et $AlWO_4$, permettant ainsi de retenir l'hypothèse d'une isotypie entre ces trois phases et de proposer pour les composés du chrome la symétrie monoclinique et le groupe spatial de $AlWO_4$, C 2/*m*. Les données cristallographiques relatives à $CrMoO_4$ et $CrWO_4$ sont rassemblées au tableau II et comparées à celles de $AlWO_4$.

Leur structure, déterminée sur un monocristal de $AlWO_4$, a été décrite précédemment (4) : dans un réseau de type rutile déformé, les octaèdres ($AlO_6$) et ($WO_6$) s'ordonnent pour former des chaînes homogènes parallèlement à l'axe $\vec{b}$ (axe $\vec{c}$ de la maille rutile). Chaque

TABLEAU I

| $h\ k\ l$ | CrMoO$_4$ $d$ (Å) | CrMoO$_4$ I/I$_0$ | CrWO$_4$ $d$ (Å) | CrWO$_4$ I/I$_0$ | AlWO$_4$ $d$ (Å) | AlWO$_4$ I/I$_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 0 1......<br>2 0 0...... | 4,60 | 30 | 4,63 | 70 | 4,53 | 90 |
| 2 0 $\bar{1}$......<br>1 1 1...... | 3,312 | 90 | 3,33 | 80 | 3,27 | 100 |
| 2 0 1...... | 3,213 | 70 | 3,218 | 80 | 3,15 | 100 |
| 0 2 0...... | – | – | 2,919 | 10 | 2,861 | 5 |
| 0 2 1......<br>2 2 0...... | 2,457 | 100 | 2,470 | 100 | 2,421 | 20 |
| 0 0 2...... | 2,311 | 30 | 2,315 | 30 | 2,267 | 30 |
| 4 0 0...... | 2,305 | 30 | | | | |
| 2 2 $\bar{1}$...... | 2,184 | 30 | 2,194 | 30 | 2,149 | 10 |
| 2 0 $\bar{2}$...... | – | – | 2,102 | 5 | 2,060 | 15 |
| 4 0 $\bar{1}$...... | – | – | | | | |
| 2 0 2...... | 2,041 | 5 | 2,043 | 15 | 1,995 | 40 |
| 4 0 1...... | 2,038 | 5 | | | | |
| 0 2 2...... | – | – | 1,812 | 10 | 1,776 | 5 |
| 4 2 0...... | – | – | | | | |
| 2 2 $\bar{2}$......<br>4 2 $\bar{1}$...... | 1,697 | 40 | 1,7054 | 35 | 1,672 | 15 |
| 2 2 2......<br>4 2 1...... | 1,670 | 40 | 1,674 | 30 | 1,635 | 50 |
| 4 0 $\bar{2}$...... | 1,660 | 20 | 1,664 | 10 | – | – |
| 4 0 2...... | 1,608 | 10 | 1,609 | 10 | 1,571 | 15 |

type d'octaèdre comporte des arêtes communes le long de ces chaînes. Si les atomes d'aluminium restent équidistants tout en s'écartant légèrement de l'axe $\vec{b}$ pour former des zig-zag, les atomes de tungstène se rapprochent en revanche deux à deux pour constituer des paires cationiques avec des distances W-W alternativement courtes et longues (2,613 et 3,108 Å).

TABLEAU II

| | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | β (°) | $d_{exp}$ (± 0,05) | $d_{calc}$ (Z = 4) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CrWO$_4$............. | 9,26 | 5,84 | 4,63 | 91,7 | 7,85 | 7,952 |
| CrMoO$_4$........... | 9,22 | 5,81 | 4,62 | 91,8 | 5,57 | 5,683 |
| AlWO$_4$............. | 9,07 | 5,70 | 4,54 | 92,3 | 7,70 | 7,775 |

L'augmentation notable des paramètres cristallins lorsqu'on passe de $AlWO_4$ à $CrWO_4$ (ou $CrMoO_4$) découle logiquement de la différence de taille des ions $Cr^{3+}$ et $Al^{3+}$ [$r_{Cr^{3+}} = 0{,}615$ Å, $r_{Al^{3+}} = 0{,}53$ Å ([6])].

L'absence de monocristaux n'a pas encore permis d'effectuer une étude précise du comportement électrique de $CrMoO_4$ et $CrWO_4$. Néanmoins un test effectué sur poudre comprimée laisse prévoir l'existence des propriétés semi-conductrices attendues.

L'étude des propriétés magnétiques de $CrWO_4$ montre au-dessus de 300 K une variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température; elle caractérise

un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss. La constante de Curie expérimentale ($C_{exp} = 1,90$) est en bon accord avec la valeur théorique de spin seul pour les trois électrons *d* de l'ion $Cr^{3+}$ ($C_{théor} = 1,875$), dans la mesure où, par analogie avec $AlWO_4$ qui est diamagnétique, nous n'attribuons aucune contribution paramagnétique aux électrons *d* des tungstènes +V appariés au sein de liaisons homopolaires W-W.

Le comportement magnétique de $CrWO_4$ en dessous de 300 K caractérise des interactions antiferromagnétiques de type monodimensionnel; il sera décrit par ailleurs.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) J.-P. Doumerc, M. Vlasse, G. Demazeau et M. Pouchard, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 221.

(2) J. B. Goodenough, *Les oxydes des métaux de transition*, traduction de A. Casalot, Gauthier-Villars, Paris, 1973.

(3) B. L. Chamberland, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 1138.

(4) J.-P. Doumerc, M. Vlasse, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* (à paraître en 1975).

(5) M. Marezio, B. McWhan, J.-P. Remeika et P. D. Dernier, *Phys. Rev.*, *B* 5, 1972, p. 2541.

(6) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 25, 1969, p. 925.

*Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,*
*Université de Bordeaux I,*
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mécanisme de formation des grains allongés lors de la recristallisation des aciers extra doux calmés à l'aluminium*. Note (*) de M. **Yves Meyzaud**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'évolution de la morphologie des grains d'une tôle mince d'acier extra doux calmé à l'aluminium est examinée depuis l'état brut de laminage à chaud jusqu'à la fin de la recristallisation primaire. La formation de nouveaux grains gros et allongés est due à l'anisotropie de la migration des fronts de recristallisation et à la réduction du nombre de germes.

Après laminage à froid et recuit de recristallisation, les tôles minces d'acier extra doux calmé à l'aluminium présentent la particularité de posséder un grain gros et allongé qui se distingue aisément du grain équiaxe des autres aciers extra doux [1]. Ces tôles se caractérisent de plus par une excellente aptitude à l'emboutissage qui provient de leur texture cristallographique particulière. La formation de cette texture au cours de la recristallisation primaire a fait l'objet de nombreuses études, mais aucune explication satisfaisante n'a été proposée jusqu'à présent quant à la morphologie des grains recristallisés. Il semble cependant qu'une analyse correcte de la recristallisation des aciers extra doux calmés à l'aluminium doit pouvoir rendre compte aussi bien de la formation de la texture cristallographique que de celle des grains allongés.

Les examens micrographiques ont été effectués sur une tôle industrielle de composition (% poids) : C = 0,045; Mn = 0,22; Al = 0,076; N = 0,009; O = 0,010. Cette tôle a subi une réduction d'épaisseur de 70 % par laminage à froid.

La figure 4 présente la morphologie des grains recristallisés. La description de la structure en termes de grains gros et allongés paraît imprécise; il s'agit plutôt de la juxtaposition de gros grains de forme irrégulière mais à tendance allongée, et de petits grains équiaxes. Il nous a paru important d'examiner la morphologie des grains à chaque étape des processus de fabrication. Le plan d'observation choisi est défini par la direction de laminage (DL) et la direction normale à la tôle (DN); il contient ainsi les déformations principales produites par le laminage à froid.

Les grains petits et équiaxes à l'état brut de laminage à chaud (*fig.* 1) prennent une forme très allongée après laminage à froid (*fig.* 2). Afin de quantifier ces observations nous avons mesuré dans chaque état les dimensions des « plus gros grains » (dont la population représente environ le tiers de la surface totale des micrographies). Les valeurs reportées dans le tableau I sont les moyennes de plus de vingt mesures (l'écart-type est donné entre parenthèses).

TABLEAU I

*Morphologie des grains*

| Étapes de fabrication | Dimension maximale suivant DL (μ) | Dimension maximale suivant DN (μ) | Rapport d'élongation |
|---|---|---|---|
| 1. État brut de laminage à chaud | 16,3 (3,5) | 15,0 (2,8) | 1,1 |
| 2. État brut de laminage à froid (70 %) | 53 (11) | 7,2 (2,0) | 7,4 |
| 3. État recristallisé | 102 (30) | 28 (5,6) | 3,6 |

Les valeurs obtenues dans l'état 2 sont compatibles avec le taux de laminage à froid. On remarque que les plus gros grains recristallisés ont des dimensions doubles suivant DL et quadruples suivant DN de celles des plus gros grains laminés à froid.

Au cours du recuit des tôles minces d'acier extra doux calmé à l'aluminium la précipitation de AlN interfère avec la restauration de la ferrite écrouie, avec pour conséquences un retard de la germination de la recristallisation et la diminution du nombre de germes qui n'apparaissent que dans certaines orientations. Nous avons proposé par ailleurs (²) une explication de ces phénomènes basée sur la répartition et l'évolution de la taille des particules de AlN au cours de la restauration et de la recristallisation. Il convient maintenant d'examiner de quelle manière un germe peut se développer dans une matrice écrouie qui contient des particules de seconde phase.

Les pressions qui s'exercent sur le front de recristallisation (interface germe-matrice écrouie) sont :

1° la force motrice $F_M \sim N\mu(b^2/2)$ avec N densité de dislocations et $\mu$ module de cisaillement de la matrice, $b$ vecteur de Burgers des dislocations; cette évaluation suppose que le germe est parvenu à un état de perfection tel que sa densité de dislocations est négligeable devant celle de la matrice écrouie.

2° les forces retardatrices : la tension superficielle $2\gamma/R$ — avec $\gamma$ énergie de l'interface par unité d'aire, R rayon du germe (supposé sphérique) ou, plus généralement, rayon de courbure local — et la force d'ancrage due aux particules de seconde phase. Si l'on fait l'hypothèse que la précipitation a eu lieu sur les sous-joints de la matrice écrouie, la force d'ancrage est maximale lorsque le front de recristallisation vient épouser la forme d'un ancien joint ou sous-joint; elle est égale à $\gamma . f . (\overline{D}/d^2)$ (²), avec $f$ fraction volumique et $d$ taille (supposée uniforme) des particules, $\overline{D}$ diamètre moyen des sous-grains. La pression résultante sur le front de recristallisation est donc $F_R \sim \gamma\,[(2/R)+f(\overline{D}/d^2)]$.

Nous avons procédé à une estimation des différents paramètres pour une tôle en cours de recristallisation (taux de réduction à froid : 70 %). La densité moyenne de dislocations dans les zones écrouies peut être estimée à $10^{11}\ cm^{-2}$ (²); on connaît de plus l'effet de l'orientation sur la taille et la désorientation des cellules de dislocations (³). L'énergie interfaciale dépend de la nature du front de recristallisation, assimilable à un sous-joint de faible désorientation aux tous premiers stades de la croissance du germe, puis à un joint de forte désorientation lors du franchissement d'un ancien joint de grain. Les valeurs retenues proviennent de la compilation de Read (⁴). La fraction volumique précipitée choisie est $5.10^{-4}$ (0,007 % N sous forme de AlN) et la taille des particules est de l'ordre de 200 Å (²). Le tableau II donne les valeurs de $F_M$ et $F_R$ dans quelques cas extrêmes.

La germination débute dans les orientations de forte énergie de déformation, soit essentiellement { 111 } dans notre cas particulier (⁵). L'exemple 1 montre que la croissance du germe à l'intérieur du grain écroui où il s'est formé est très facile; ceci explique pourquoi les premiers germes visibles dans un acier calmé à l'aluminium prennent très rapidement la forme d'un ancien grain écroui. Le franchissement d'un joint de forte désorientation (qui commande le changement de texture), pourra s'opérer, malgré l'augmentation de l'énergie interfaciale, si la densité de dislocations du grain voisin est élevée. Dans le cas contraire (exemples 2 ou 3) ce franchissement ne pourra avoir lieu que dans les zones à grand rayon de courbure, en nécessitant éventuellement une certaine coalescence des parti-

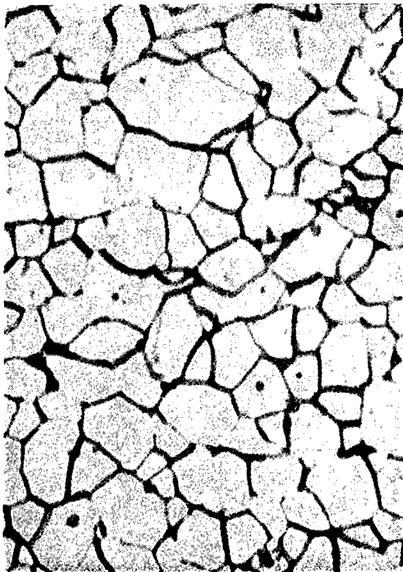


Fig. 1. — (×950)



Fig. 2. — (×950)



Fig. 3. — (×950)

DN DL

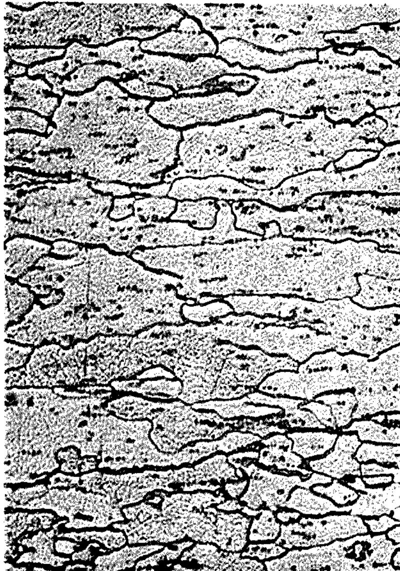


Fig. 4. — (×500)

TABLEAU II

*Évaluation des forces agissant sur le front de recristallisation*

| Ex. | Description du cas étudié | N ($cm^{-2}$) | $\gamma$ ($erg/cm^2$) | $\bar{D}$ ($\mu$) | $F_M$ ($dyne/cm^2$) | $F_R$ ($dyne/cm^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.... | Croissance d'un germe à l'intérieur d'un grain écroui d'orientation { 111 } — R = 2 μ | $2.10^{11}$ | 500 | 0,5 | $4.10^7$ | $0,8.10^7$ |
| 2.... | Croissance d'un germe { 111 } dans une zone écrouie { 100 }; rayon de courbure, R = 2 μ | $0,5.10^{11}$ | 900 | 0,8 | $10^7$ | $1,8.10^7$ |
| 3.... | Croissance d'un germe { 111 } dans une zone écrouie { 100 }; rayon de courbure, R = 100 μ | $0,5.10^{11}$ | 900 | 0,8 | $10^7$ | $0,9.10^7$ |

cules de seconde phase. Une illustration très nette de ce mécanisme est donnée par la figure 3 où l'on peut observer un grain en cours de recristallisation qui s'est développé par deux croissances « latérales » successives. L'orientation { 100 } étant présente en quantité notable dans l'acier extra doux laminé à froid ([3]), l'analyse prédédente montre qu'en moyenne, la croissance des germes est plus forte dans la direction normale que dans la direction de laminage, ce qui est en bon accord avec les examens micrographiques.

CONCLUSIONS. — Dans un acier extra doux calmé à l'aluminium laminé à froid, les premiers germes de recristallisation tendent d'abord à envahir le grain écroui où ils se sont formés, puis présentent une facilité de croissance plus grande dans la direction normale que dans la direction de laminage. Ce mécanisme ne peut opérer que si la vitesse de germination est faible devant la vitesse de croissance des germes (cas d'un chauffage lent); ceci confirme, en accord avec Dillamore et coll. ([3]), que la texture de recristallisation primaire de ce type d'acier est, pour l'essentiel, le résultat d'une germination orientée.

(*) Séance du 28 avril 1975.

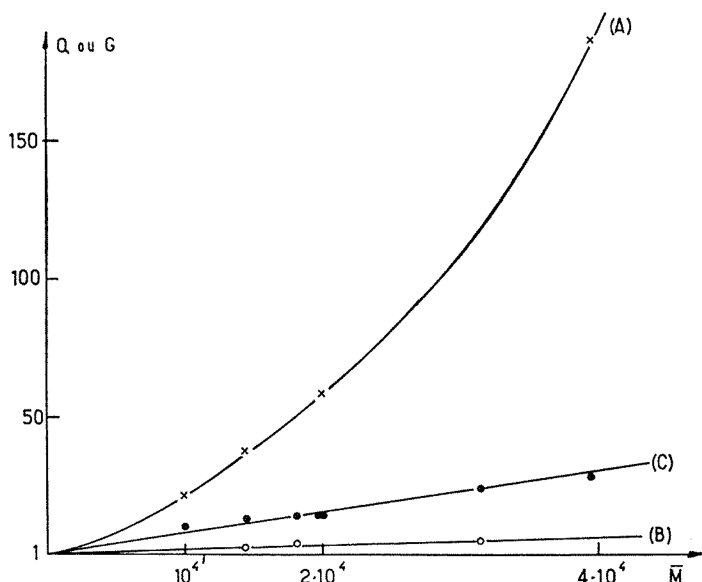
([1]) P. ROCQUET, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 71, n° 10, 1974, p. 579-590.
([2]) Y. MEYZAUD et P. PARNIÈRE, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 71, n° 7-8, 1974, p. 415-434.
([3]) I. L. DILLAMORE et coll., *Metal Sci. J.*, 1, 1967, p. 49-54.
([4]) W. T. READ, *Dislocations in Crystals*, McGraw Hill, 1953, p. 188-196.
([5]) I. L. DILLAMORE et H. KATOH, *Metal Sci. J.*, 8, 1974, p. 73-83.

*Institut de Recherches*
*de la Sidérurgie française,*
185, *rue du Président-Roosevelt,*
78104 *Saint-Germain-en-Laye.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Formation de gels hydrophiles par sulfonation ménagée de réticulats-modèle de polystyrène préparés par copolymérisation séquencée anionique.* Note (*) de MM. **Gérard Hild, Arnaud Haeringer** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

La sulfonation ménagée de réticulats-modèle de polystyrène préparés par copolymérisation séquencée anionique conduit à la formation de réticulats sulfonés, possédant des taux très élevés d'hydrophilicité. Deux méthodes de sulfonation sont proposées et discutées.

Au cours de ces dernières années nous avons montré que la copolymérisation séquencée anionique de styrène avec une faible quantité de divinylbenzène (DVB) conduit à la formation de réticulats-modèle [(1)-(3)]. Ces gels homogènes et bien définis sont proches de l'idéalité (4); ils sont caractérisés par la longueur constante des éléments linéaires




Variations du taux de gonflement en fonction de la masse moléculaire du polystyrène précurseur.
(A) taux de gonflement dans l'eau des réticulats sulfonés par $H_2SO_4$; (B) taux de gonflement dans l'eau des réticulats sulfonés par le complexe $SO_3$-dioxanne; (C) taux de gonflement dans le benzène des réticulats initiaux non sulfonés.

compris entre deux nœuds successifs, ce qui implique que leur porosité peut être déterminée à volonté (5). Ces réticulats nous ont permis de tester la validité des théories existantes du gonflement à l'équilibre en terme de réseaux gaussiens idéaux (6).

Il nous a paru intéressant de modifier chimiquement de tels réticulats sans que leur structure primaire en soit affectée. Nous avons entrepris de fixer une fonction ionisable, basique ou acide, sur les unités monomères des réticulats-modèle de polystyrène. Dans la présente Note, nous décrirons la formation et les propriétés de réticulats hydrophiles obtenus par sulfonation ménagée des unités styréniques.

Nous avons choisi des méthodes de sulfonation suffisamment douces pour ne pas dégrader le réticulat-modèle initial, mais cependant assez puissantes pour conduire à des taux de substitution élevés. Nous avons utilisé essentiellement deux méthodes de sulfonation. La première, réputée puissante [7] consiste à faire réagir sur le réticulat de l'acide sulfurique concentré en présence de sels d'argent. La seconde méthode, plus douce en principe, met en œuvre le complexe $SO_3$-dioxanne [8].

Ces deux méthodes ont préalablement été testées sur des polystyrènes linéaires, puis adaptées à la sulfonation du gel en poudre; nous avons ensuite montré qu'il est possible de sulfoner des cubes de gels gonflés à l'équilibre dans un solvant judicieusement choisi. L'ensemble de ces matériaux ainsi sulfonés a été caractérisé par analyse élémentaire (dosage de S) ou fonctionnelle (fonction acide $-SO_3H$) et spectrographie infrarouge.

La méthode qui consiste à effectuer les réactions de sulfonation sur des cubes de gels préalablement gonflés dans le benzène, est originale et permet une étude physicochimique plus précise, à partir de réticulats de formes géométriques définies. C'est ainsi que nous avons pu effectuer des mesures reproductibles du taux de gonflement, dans l'eau, de nos réticulats modifiés.

Nous avons étudié systématiquement les taux de gonflement en poids G d'une série de réticulats préparés dans des conditions standart (même nombre de molécules de DVB par extrémité active de polystyrène « vivant », et même concentration en polymère au point de gel), caractérisés par la masse moléculaire moyenne $\overline{M}$ de leurs chaînes élastiques après sulfonation par l'une ou l'autre des méthodes indiquées [9].

Sur le tableau, nous avons porté les résultats de nos mesures, Q représentant le taux de gonflement en volume, dans le benzène, des réticulats initaux et G le taux de gonflement en poids, dans l'eau, de leurs homologues sulfonés. T et ρ sont la durée et le taux de la sulfonation, respectivement.

TABLEAU

| Nature du produit | Produit initial | | | T | Produit sulfoné | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Produit n° | $\overline{M}$ | Q | (jours) | Méthode | ρ (%) | G |
| Polystyrène linéaire | 1950 | 21 000 | – | 0,5 | $H_2SO_4$ | 78 | – |
| | 1960 | 16 400 | – | 2 | $SO_3$-dioxane | 64 | – |
| Poudre de gel | 1941 | 19 700 | 14,3 | 0,5 | $H_2SO_4$ | 94 | – |
| | 1941 | 19 700 | 14,3 | 2 | $SO_3$-dioxane | 87 | – |
| Cubes de gel | 1982 | 10 000 | 10,5 | 40 | $H_2SO_4$ | 76 | 21,5 |
| | 1947 | 14 500 | 12,9 | 40 | | 76 | 37,5 |
| | 1975 | 20 000 | 14,5 | 40 | | 76 | 58 |
| | 1878 | 39 500 | 27,8 | 40 | | 62 | 185 |
| | 1947 | 14 500 | 12,9 | 40 | $SO_3$-dioxane | 86 | 3 |
| | 1976 | 18 100 | 14,0 | 40 | | 85 | 4 |
| | 1872 | 31 500 | 24,2 | 40 | | 85 | 4,5 |

Le tableau appelle les commentaires suivants :

Les polystyrènes linéaires et les poudres de gel se sulfonent rapidement : les taux de gonflement sont de l'ordre de 90 % après quelques heures de contact.

A des taux de sulfonation comparables, les réticulats sulfonés par le complexe $SO_3$-dioxane gonflent beaucoup moins que les autres. Cette méthode, pourtant réputée douce, entraîne la formation de ponts « sulfones » entre les cycles benzéniques, dont il résulte une augmentation du taux de réticulation, donc une diminution du taux de gonflement. Cette explication nous paraît satisfaisante car en poursuivant la sulfonation d'un polystyrène linéaire, par le complexe $SO_3$-dioxanne au-delà de 48 h, nous avons observé la formation d'un gel réticulé, ce qui conduit à admettre l'existence de pontages multiples entre chaînes.

L'eau étant un bon solvant des polystyrènes à taux de sulfonation élevé, il n'est donc pas étonnant, comme l'indique la figure, d'observer pour nos réticulats des taux de gonflement élevés. La présence de fonctions ionisables sur la plupart des unités structurales conduit, de plus, à des répulsions qui tendent à donner aux chaînes élastiques des conformations très étendues. Ce fait explique que les taux de gonflement observés, dans l'eau, pour les réticulats sulfonés soient notablement plus élevés que ceux des réticulats initiaux dans le benzène. On pourrait certes penser à des ruptures de chaîne en cours de sulfonation, mais les méthodes chimiques et spectroscopiques mises en œuvre pour déceler d'éventuelles fonctions carboxyliques ont permis d'écarter cette hypothèse.

Il semble donc bien que la méthode de sulfonation la plus appropriée pour les réticulats-modèle consiste à utiliser l'acide sulfurique concentré comme agent de sulfonation.

L'étude de ces matériaux sulfonés est en cours ainsi que leurs possibles applications dans différents domaines.

(*) Séance du 12 mai 1975.

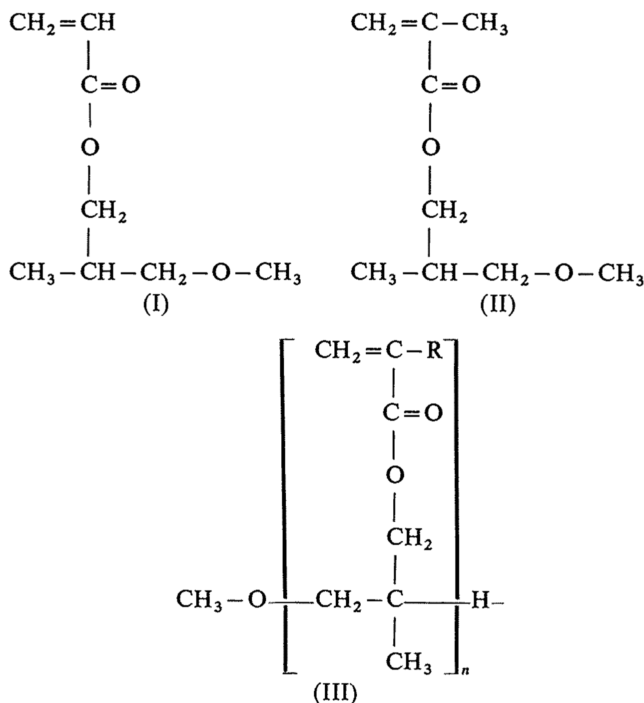
(1) P. Weiss, G. Hild, J. Herz et P. Rempp, *Makromol. Chem.*, 135, 1970, p. 249.
(2) G. Hild, J. Herz et P. Rempp, *Polymer Preprints*, 14, (1), 1973, p. 601.
(3) G. Beinert, A. Belkebir-Mrani, J. Herz, G. Hild et P. Rempp, *Faraday Disc.* (*Chem. Soc.*), 57, 1974, p. 27.
(4) G. Hild et P. Rempp, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1432.
(5) G. Hild, D. Froelich, P. Rempp et H. Beonit, *Makromol. Chem.*, 151, 1972, p. 59.
(6) A. Haeringer, G. Hild, P. Rempp et H. Benoit, *Makromol. Chem.*, 169, 1973, p. 249.
(7) W. R. Carroll et H. Eisenberg, *J. Polymer Sc.*, A-2, (4), 1966, p. 599.
(8) R. Signer, A. Demagistri et C. Müller, *Makromol. Chem.*, 18, 19, 1956, p. 139.
(9) A. Haeringer, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1972.

*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
*C. N. R. S.,*
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de l'acrylate et du méthacrylate de méthoxy-3-méthyl-2-propyle.* Note (*) de MM. **Henri Gueniffey**, **François Rubon** et **Christian Pinazzi**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acrylate et méthacrylate de méthoxy-3-méthyl-2-propyle ont été soumis à la polymérisation anionique et à la polymérisation radicalaire. La tacticité des polymères obtenus a été étudiée en spectrographie de RMN 100 MHz, directement sur les polymères et sur les polyacrylate et polyméthacrylate de méthyle qui en dérivent par hydrolyse basique et action du diazométhane.

Les polyacrylates et méthacrylates possédant des atomes d'oxygène ou d'azote dans la chaîne latérale, ont souvent des propriétés intéressantes. Ils peuvent donner des polymères utilisés comme adhésifs ou servant à la protection des métaux contre la corrosion [(1), (2)]. Les polymères synthétisés à partir des monomères (I) acrylate- et (II) méthacrylate de méthoxy-3-méthyl-2-propyle pouvaient présenter quelqu'une de ces propriétés, c'est pourquoi nous avons étudié leur formation. D'autre part, ces monomères sont les premiers termes d'une série d'esters acryliques et méthacryliques (III) que nous avons synthétisés précédemment (3), pouvant donner des produits de base utilisables dans les systèmes d'adhésifs.




La polymérisation radicalaire des esters (I) et (II) — AIBN dans le benzène à 80°C pendant 18 h — donne des taux de conversion variant de 70 à 80 % suivant la concentration initiale en monomère (de 100 à 400 g/l). Les polymères obtenus sont séparés par addition d'éther de pétrole et recueillis par décantation. Après séchage sous vide poussé, ce sont

des solides amorphes, solubles dans la plupart des solvants organiques : carbures aromatiques, chloroforme, acétone, éther éthylique, alcool; insolubles dans l'éther de pétrole. Les masses moléculaires en nombre atteignent 60 000 pour (I) et 80 000 pour (II).

La polymérisation anionique a été réalisée en prenant le butyllithium comme amorceur dans le toluène et le naphtalène sodium dans le tétrahydrofuranne. Les rendements obtenus dans les polymérisations anioniques ne dépassent pas 40 % pour les acrylates dans le toluène et il ne se forme pratiquement pas de polyacrylate dans le THF. Dans le cas du méthacrylate (II), la polymérisation dans le toluène permet d'atteindre des rendements de 60 %, tandis que dans le THF, les rendements ne dépassent pas 30 %. Les polymères anioniques sont recueillis de la même façon que les polymères radicalaires.

La tacticité des polyacrylates a été étudiée en spectrographie de RMN 100 MHz, sur des échantillons en solution dans l'orthodichlorobenzène, à 150°C. Les pics des protons CH et $CH_2$ du squelette acrylique permettent de déterminer la tacticité [(4), (5), (6)]. Nous avons déjà utilisé cette méthode pour l'étude de la tacticité des polyacrylates de phényle et de *p*-crésyle (7). La position des différents pics est donnée dans le tableau I.

TABLEAU I

$H_\gamma$, $H_\beta$, C, C, C=O, O, R, $H_\alpha$

$R = CH_3-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$
(a) (b) (c) (d) (e: $CH_3$)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_\alpha$....... | 6,60 à 7,09 | *a*....... | 6,75 | *d*....... | 5,9 à 6 |
| $H_\beta$....... | 7,64 à 8,3 | *b*....... | 6,7 à 6,8 | *e*....... | 8,98 à 9,1 |
| $H_\gamma$....... | 7,09 à 7,64 | *c*....... | 7,6 à 8,2 | | |

Dans un polymère isotactique, les aires déterminées par les pics des protons $H_\alpha$, $H_\beta$, $H_\gamma$, sont égales, ces trois protons étant soumis à des influences différentes de la part de la fonction ester. Quand le polymère est atactique, une partie des protons $H_\gamma$ est soumise aux mêmes influences que les protons $H_\beta$, d'où diminution de l'aire sous les pics $H_\gamma$. Pour les polymères considérés, il est difficile de séparer les pics dus aux protons $H_\alpha$ des pics des protons $CH_3-O-CH_2-$, de la chaîne latérale, ces pics se recouvrant en partie. D'autre part, les six pics dus à l'hydrogène tertiaire de la chaîne latérale sortent sous les pics des protons $H_\beta$. Dans ces conditions, il n'a pas paru possible de déterminer directement la tacticité des polyacrylates synthétisés. Après hydrolyse acide et action du diazométhane, l'étude des polyacrylates de méthyle obtenus a montré que la polymérisation radicalaire donne des polymères atactiques, tandis que la polymérisation anionique donne des polymères isotactiques.

L'étude de la tacticité des polyméthacrylates de méthoxy-3-méthyl-2-propyle, peut sembler plus aisée. En effet, les protons $CH_3$ sont nettement séparés des protons méthyles du groupe méthyl-2-propyle, dans le monomère. D'autre part, les protons $-CH_2-$ de la chaîne méthacrylique sont bien séparés des protons $-CH_2-$ de la chaîne latérale, ces derniers étant tous voisins d'un oxygène, et, de ce fait, déplacés vers les bas champs.

Le tableau II donne la position des différents pics dans le polymère.

TABLEAU II

$$\left[ -CH_2(g) - \overset{\overset{(f)\,CH_3}{|}}{\underset{\underset{\underset{|}{O}}{\overset{|}{C=O}}}{C}} - \right]_n$$

$$-O-CH_2(d)-\underset{\underset{CH_3\,(e)}{|}}{\overset{}{C}}(H\,(c))-CH_2(b)-O-CH_3(a)$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a*............ | 6,75 | *e*............ | 8,98 à 9,1 |
| *b*............ | 6,7 à 6,8 | *f*............ | 8,5 à 8,7 |
| *c*............ | 7,6 à 7,2 | *g*............ | 7,40 à 7,90 |
| *d*............ | 5,9 à 6 | | |

Les protons $-CH_2-$ de la chaîne polyméthacrylique peuvent se superposer en partie ou totalement au proton $-CH-$ de la chaîne latérale. Pour cette raison, il est difficile de faire une étude quantitative de la tacticité directement sur le polymère. Après hydrolyse et action du diazométhane, l'étude de la tacticité des polyméthacrylates de méthyle correspondants, en utilisant des échantillons en solution dans le DMSO *d* 6, à 100°C, montre que la polymérisation radicalaire dans le benzène et la polymérisation anionique dans le THF donnent des polymères principalement syndiotactiques, tandis que la polymérisation anionique dans le toluène donne des polymères essentiellement isotactiques.

La polymérisation des esters (III) dans lesquels $n = 2$ et 3 a donné des réseaux cassants, dont le point de fusion est supérieur à 280°C.

Les différents monomères étudiés ici, peuvent être utilisés comme adhésifs soit sous forme de polymères en solution dans un solvant suffisamment volatil, soit sous forme de composition contenant le monomère, un amorceur hydroperoxyde et un accélérateur permettant une polymérisation rapide au contact des deux surfaces à coller. Ces adhésifs ont pour défaut principal une trop grande facilité d'hydrolyse.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) Ya. I. Tur'yan, G. S. Dokolina et M. A. Korshunov, *Zh. Obshch. Khim.*, 40, (8), 1970, p. 1894.
(2) P. L. Bartlett, Brevet US 3553179.
(3) H. Gueniffey, F. Rubon, J. Ully et C. Pinazzi, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 405.
(4) K. Matsuzaki, A. Ishida et N. Tateno, *J. Polymer. Sc.*, C, 16, 1967, p. 2111.
(5) P. Monjol, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1021.
(6) K. Matsuzaki, T. Uryu et A. Ishida, *J. Polymer. Sc.*, C, 16, 1967, p. 2099.
(7) H. Kammerer, H. Gueniffey et C. Pinazzi, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1714.

*Laboratoire de Chimie et Physicochimie organique et macromoléculaire,*
*route de Laval,*
72000 *Le Mans.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Le système binaire fluorure de sodium-fluorure d'hydrogène (compositions comprises entre* 30 *et* 45 g % *de sel*). Note (*) de MM. **Bernard Boinon, Alain Marchand** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système binaire fluorure de sodium-fluorure d'hydrogène entre 30 et 45 g % de sel montre l'existence de quatre espèces chimiques. Deux d'entre elles : NaF, 2 HF et NaF, 3 HF sont à fusion non congruente, tandis que NaF, 4 HF fond sans décomposition à 40,0°C. NaF, HF apparaît au-dessus de la péritexie du difluorhydrate.

Le système binaire NaF-HF a été étudié successivement par Euler (1) puis par Adamczack, Mattern et Tieckelmann (2). Des différences notables apparaissent entre ces deux études, dans la partie médiane du diagramme, notamment en ce qui concerne le tracé du liquidus, les températures d'invariance et l'interprétation des phénomènes.

Nous avons donc repris l'étude du domaine de concentration compris entre 30 et 45 g % de fluorure de sodium (3).

La méthode expérimentale employée est l'analyse thermique par courbes d'échauffement, en utilisant un enthalpimètre à flux thermique constant construit au laboratoire (4).

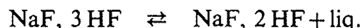
Le fluorure de sodium est un produit « Prolabo RP ». Le fluorure d'hydrogène est un produit anhydre, de haute pureté (99,9 %) fourni par la société « Ugine-Kuhlmann » en tubes d'acier. L'acide est redistillé et les mélanges sont effectués en utilisant un dispositif de prélèvement décrit dans une autre publication (5).

Nos résultats sont présentés dans la figure, en même temps que ceux d'Euler et d'Adamczack.

Quatre combinaisons se manifestent dans le domaine de composition étudié :

NaF, 4HF qui présente une fusion congruente à 40,0°C.

NaF, 3HF qui se décompose à 44,0°C suivant la réaction péritectique :



$$\mathrm{NaF, 3\,HF} \rightleftarrows \mathrm{NaF, 2\,HF + liq.}$$

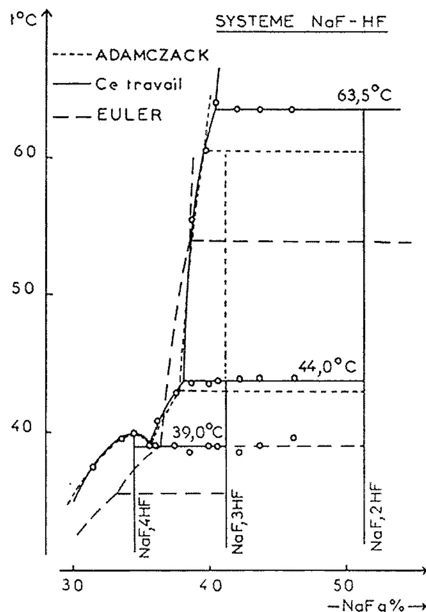
La composition du point invariant correspond à 36,6 g de NaF %.

NaF, 2HF qui subit également une fusion péritectique à 63,5°C pour une teneur de 40,0 g % en NaF en donnant :

du monofluorhydrate : NaF, HF.

Une eutexie entre NaF, 4HF et NaF, 3HF est observée à 39,0°C pour une composition de 35,5 g % de NaF. Le palier d'eutexie est prolongé au-delà de la composition du trifluorhydrate mais ce phénomène traduit des transformations incomplètes du mélange étudié qu'il est difficile d'éviter car les réactions se produisent dans un mélange solide. Au cours d'un refroidissement, même lent, la cristallisation de NaF, 3HF se produit pour des mélanges de composition comprise entre 42 et 50 % de sel avec un retard considérable pouvant atteindre 25°C. Si nous ne prenons aucune précaution particulière lors d'un refroidissement, tous les équilibres successifs se manifestent au cours du réchauffement. Par contre, en opérant un recuit à la température du palier péritectique, nous remarquons un affaiblissement notable de l'intensité du palier eutectique sans parvenir toutefois à l'éliminer complètement.

Une comparaison avec les résultats bibliographiques montre que ceux d'Euler sont manifestement erronés. Par contre, le tracé du liquidus que nous avons obtenu est en bon accord avec celui d'Adamczack (on observe quelques divergences au-delà de 40 % en sel). Cependant, les températures des paliers et l'interprétation des phénomènes sont différentes.




Adamczack observe deux paliers d'invariance, l'un à 43,1°C, l'autre à 60,5°C qu'il attribue respectivement à une transformation allotropique et à une péritexie du trifluorhydrate.

En fait, nous retrouvons bien un palier à 44°C mais le palier haute température, situé à 63,5°C ne peut être considéré comme la péritexie du trifluorhydrate. En effet, les effets thermiques observés à 63,5°C augmentent de façon régulière à mesure que l'on se rapproche de la composition du difluorhydrate, bien au-delà de celle de NaF, 3HF. De même, à 44°C, l'effet thermique est maximum au voisinage de la composition NaF, 3HF et diminue progressivement à mesure que l'on approche de NaF, 2HF.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) Euler, Univ. Microfilm. Pub. n° 19.694, 1954.
(2) R. Z. Adamczack, J. A. Mattern et H. Tieckelmann, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 2063.
(3) B. Boinon, *Thèse*, n° 237, Lyon, 1974.
(4) R. Cohen-Adad, Communication à la Société chimique de France, octobre 1967, n° 146, p. 4.
(5) B. Boinon, A. Marchand et R. Cohen-Adad (à paraître).

*Laboratoire de Physicochimie minérale II,*
*Université Claude Bernard, Lyon I,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des sels de scandium : les sulfates triples* $NaM^{II}Sc(SO_4)_3$, $M^{II}$ = Mg, Mn, Co, Ni, Zn. Note (*) de M. **René Perret**, présentée par M. Louis Néel.

La structure lacunaire du sulfate anhydre de scandium permet d'interpréter l'existence des sulfates triples $NaM^{II}Sc(SO_4)_3$ rhomboédriques, de même arrangement structural; tous ces composés se caractérisent par un angle α voisin de 57°.

Comme les autres composés de même formule déjà caractérisés [(1), (2)], les sulfates triples de scandium $NaM^{II}Sc(SO_4)_3$ ont été préparés par synthèse thermique, en maintenant à 450°C pendant une vingtaine d'heures, dans des ampoules scellées sous vide, des mélanges pulvérisés des sels simples pris en proportions stoechiométriques.

Les diffractogrammes de poudre des sulfates triples de scandium, comme ceux des autres sulfates triples $NaM^{II}M^{III}(SO_4)_3$ étudiés jusqu'ici, présentant entre eux des ressemblances remarquables traduisant leur commune isotypie; ils s'indexent tous dans le système hexagonal et les indices des pics de diffraction obéissent à la condition rhomboédrique $-h+k+l = 3n$. Les dépouillements des diffractogrammes de poudre de $NaCoSc(SO_4)_3$ et $NaMnSc(SO_4)_3$ sont donnés en exemple dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

*Diffractogramme de poudre de* $NaCoSc(SO_4)_3$

| $d_{obs}$ | I/I₀ | h k l | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | I/I₀ | h k l | $d_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,220 | 5 | 0 1 2 | 6,217 | 2,115 | 2 | 2 1 7 | 2,117 |
| 4,477 | 10 | 1 0 4 | 4,477 | 2,073 | 7 | 2 2 3 | 2,074 |
| 4,318 | 12 | 1 1 0 | 4,319 | | | 3 0 6 | 2,072 |
| 3,739 | 100 | 1 1 3 | 3,737 | 1,987 | 15 | 1 2 8 | 1,987 |
| 3,109 | 35 | 0 2 4 | 3,108 | 1,944 | 4 | 1 3 4 | 1,945 |
| 2,821 | 50 | 1 1 6 | 2,821 | 1,918 | 4 | 0 2 10 | 1,919 |
| 2,523 | 10 | 2 1 4 | 2,523 | 1,867 | 20 | 2 2 6 | 1,868 |
| 2,492 | 20 | 3 0 0 | 2,494 | 1,844 | 7 | 0 4 2 | 1,844 |
| 2,364 | 1 | 3 0 3 | 2,365 | 1,760 | 2 | 3 0 9 | 1,760 |
| 2,236 | 10 | 2 0 8 | 2,238 | 1,753 | 10 | 2 1 10 | 1,754 |
| 2,153 | 7 | 1 1 9 | 2,153 | 1,740 | 7 | 1 3 7 | 1,740 |
| 2,143 | 3 | 1 0 10 | 2,142 | | | | |

TABLEAU II

*Diffractogramme de poudre de* $NaMnSc(SO_4)_3$

| $d_{obs}$ | I/I₀ | h k l | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | I/I₀ | h k l | $d_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,280 | 5 | 0 1 2 | 6,276 | 2,138 | 1 | 2 1 7 | 2,138 |
| 4,525 | 10 | 1 0 4 | 4,523 | 2,092 | 4 | 2 2 3 | 2,093 |
| 4,358 | 10 | 1 1 0 | 4,358 | | | 3 0 6 | 2,092 |
| 3,773 | 100 | 1 1 3 | 3,772 | 2,057 | 2 | 3 1 2 | 2,057 |
| 3,138 | 25 | 0 2 4 | 3,138 | 2,007 | 10 | 1 2 8 | 2,007 |
| 2,850 | 50 | 1 1 6 | 2,849 | 1,964 | 2 | 1 3 4 | 1,963 |
| 2,832 | 20 | 2 1 1 | 2,830 | 1,938 | 3 | 0 2 10 | 1,939 |
| 2,547 | 4 | 2 1 4 | 2,546 | 1,886 | 20 | 2 2 6 | 1,886 |
| 2,516 | 20 | 3 0 0 | 2,516 | 1,860 | 4 | 0 4 2 | 1,861 |
| 2,260 | 2 | 2 0 8 | 2,261 | 1,771 | 10 | 2 1 10 | 1,771 |
| 2,175 | 5 | 1 1 9 | 2,175 | 1,756 | 3 | 1 3 7 | 1,756 |

A partir des seuls diagrammes, il n'apparaît pas possible de préciser de groupe spatial; toutefois, les analogies observées entre les sulfates triples et les sulfates des métaux trivalents appartenant à la famille du sulfate ferrique, rhomboédrique, nous a permis de considérer comme certaine leur appartenance commune au même groupe d'espace R $\bar{3}$ (2). Avec les composés de scandium se retrouve une même analogie entre les sels triples $NaM^{II}Sc(SO_4)_3$ et le sulfate anhydre — tableau III — antérieurement décrit comme rhomboédrique [3].

TABLEAU III

*Diffractogramme de poudre de* $Sc_2(SO_4)_3$

| $d_{obs}$ | $I/I_0$ | *h k l* | $d_{calc}$ | $d_{obs}$ | $I/I_0$ | *h k l* | $d_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,260 | 20 | 0 1 2 | 6,263 | 2,057 | 2 | 3 1 2 | 2,056 |
| 4,514 | 20 | 1 0 4 | 4,510 | 2,001 | 7 | 1 2 8 | 2,002 |
| 4,345 | 10 | 1 1 0 | 4,352 | 1,960 | 5 | 1 3 4 | 1,960 |
| 3,765 | 100 | 1 1 3 | 3,765 | 1,929 | 5 | 0 2 10 | 1,933 |
| 3,573 | 3 | 2 0 2 | 3,574 | 1,884 | 10 | 2 2 6 | 1,882 |
| 3,133 | 30 | 0 2 4 | 3,132 | 1,860 | 5 | 0 4 2 | 1,859 |
| 2,842 | 40 | 1 1 6 | 2,842 | 1,767 | 12 | 2 1 10 | 1,767 |
| 2,763 | 2 | 1 2 2 | 2,763 | 1,754 | 7 | 1 3 7 | 1,753 |
| 2,543 | 7 | 2 1 4 | 2,542 | 1,723 | 1 | 3 2 1 | 1,724 |
| 2,515 | 15 | 3 0 0 | 2,513 | | | 1 1 12 | 1,723 |
| 2,380 | 5 | 3 0 3 | 2,383 | 1,709 | 2 | 2 3 2 | 1,709 |
| 2,168 | 7 | 1 1 9 | 2,169 | 1,679 | 5 | 3 1 8 | 1,678 |
| 2,133 | 1 | 2 1 7 | 2,133 | 1,663 | 10 | 12 1 1 | 1,662 |
| 2,088 | 5 | 2 2 3 | 2,090 | 1,646 | 12 | 4 1 0 | 1,645 |
| | | 3 0 6 | 2,088 | | | | |

TABLEAU IV

| | Maille hexagonale (Z = 6) | | | | Maille rhomboédrique (Z = 2) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *a* (Å) | *c* (Å) | *c/a* | V (Å³) | *l* (Å) | | *v* (Å³) |
| $Sc_2(SO_4)_3$ | 8,704 | 22,515 | 2,587 | 1 477 | 9,032 | 57°36′ | 492 |
| $NaMgSc(SO_4)_3$ | 8,625 | 22,307 | 2,586 | 1 437 | 8,949 | 57 37 | 479 |
| $NaMnSc(SO_4)_3$ | 8,715 | 22,596 | 2,593 | 1 486 | 9,058 | 57 30 | 496 |
| $NaCoSc(SO_4)_3$ | 8,638 | 22,353 | 2,588 | 1 444 | 8,966 | 57 36 | 481 |
| $NaNiSc(SO_4)_3$ | 8,593 | 22,293 | 2,594 | 1 426 | 8,934 | 57 29 | 475 |
| $NaZnSc(SO_4)_3$ | 8,634 | 22,353 | 2,589 | 1 443 | 8,965 | 57 34 | 481 |
| σ | ±0,004 | ±0,010 | ±0,005 | ±1 | ±0,005 | ±06′ | ±1 |

$Sc_2(SO_4)_3$ possède donc même type de structure que $Fe_2(SO_4)_3$ : la conservation de l'arrangement structural ne peut être qu'une conséquence de la présence de sites vacants dans le motif, définis en positions et dimensions [4]. La correspondance liant les mailles de $Sc_2(SO_4)_3$ et $NaM^{II}Sc(SO_4)_3$ se trouve précisée en considérant les positions des atomes.

| $M_2^{III}(SO_4)_3$ R $\bar{3}$; Z = 2 | | $NaM^{II}M^{III}(SO_4)_3$ R $\bar{3}$; Z = 2 | |
|---|---|---|---|
| $M^{III}$ | 1 site 2*c* | $M^{III}$ | 1 site 2*c* |
| | 1 site 2*c* | $M^{II}$ | 1 site 2*c* |
| □ | 1 site 1*b* | Na | 1 site 1*b* |
| | 1 site 1*a* | | 1 site 1*a* |

Le remplacement de □ et $Sc^{3+}$ par $Na^{+}$ et $M^{II}$ permet de passer de $Sc_2(SO_4)_3$ à $NaM^{II}Sc(SO_4)_3$ sans modification de structure si les propriétés des ions introduits sont compatibles avec celles de l'édifice.

Les valeurs des paramètres des composés de scandium étudiés sont rassemblés tableau IV. Pour tous, l'angle α conserve une valeur qui s'écarte très peu de 57°30′. Les mesures de densité confirment la présence de deux groupements formulaires par maille rhomboédrique.

Les résultats confirment donc les analogies déjà signalées entre les composés anhydres du sulfate de scandium et ceux des sulfates rhomboédriques des métaux trivalents (III B et première série de transition), appartenant à la famille du sulfate ferrique.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) R. Perret, R. Masse, J. P. Peter et A. Thrierr-Sorel, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 951.
(2) R. Perret, A. Thrierr-Sorel, J. P. Peter et R. Masse, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* (à paraître).
(3) R. Perret, B. Rosso et J. Loriers, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2698.
(4) R. Masse, J. C. Guitel et R. Perret, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 96, 1973, p. 346.

*Chimie minérale,*
*Laboratoire de Chimie des Matériaux,*
*Institut de Chimie,*
*Université de Constantine, Algérie.*

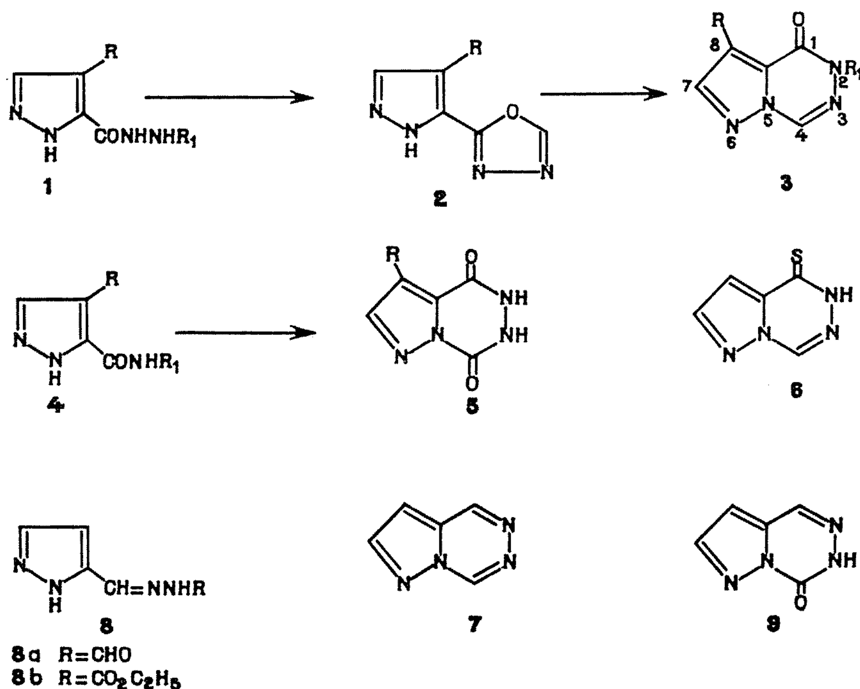
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès à la pyrazolo* [1.5-*d*] *as-triazine*. Note (*) de MM. **Max Robba**, **Jean-Charles Lancelot** et **Daniel Maume**, présentée par M. Georges Champetier.

Les 2 H-pyrazolo [1.5-*d*] as-triazinones sont accessibles par deux méthodes : Réarrangement de pyrazolyloxadiazoles en présence de potasse et cyclisation d'éthoxyméthylidène hydrazides pyrazoliques. La synthèse de dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4-pyrazolo [1.5-*d*] as-triazines est réalisée par cyclisation de N-carbéthoxyhydrazides pyrazoliques.

La pyrazolo [1.5-*d*] as-triazine est obtenue par cyclisation thermique de la formylhydrazone du pyrazole-carboxaldéhyde-3.

Le réarrangement en milieu alcalin de pyrrolyloxadiazoles et d'oxadiazolylindoles nous a permis d'obtenir des pyrrolo [1.2-*d*] as-triazines ([1]) et des as-triazino [4.5-*a*] indoles ([2]). L'application de cette réaction à des (pyrazolyl-3)-2 oxadiazoles-1.3.4 **2** autorise l'accès au cycle pyrazolo [1.5-*d*] as-triazinique qui n'a fait l'objet que de travaux très limités jusqu'ici [([3]), ([4]), ([5])].

Tableau I




Les acylhydrazides **1** *a*, **1** *b* et **1** *c* sont préparés par condensation des hydrazides correspondants **1** ($R_1$ = H) [([6]), ([7]), ([8])] avec l'acide formique ou avec le chloroformiate d'éthyle. Les formylhydrazines **1** *a* et **1** *b* sont cyclisés en pyrazolyloxadiazoles **2** *a* et **2** *b* par chauffage dans l'oxychlorure de phosphore.

La transposition des oxadiazoles **2**, qui est réalisable par chauffage dans une solution éthanolique de potasse aboutit aux 2 H-pyrazolo [1.5-*d*] as-triazinones-1 **2**. Celles-ci sont aussi obtenues par cylisation, avec le même réactif, des éthoxyméthylidènehydrazides **4** *a* et **4** *b* résultant de l'action de l'orthoformiate d'éthyle sur les hydrazides **1** ($R_1$ = H). Le dérivé **3** *b* est encore accessible par cyclisation de l'hydrazide **1** (R = Br, $R_1$ = H) après reflux prolongé dans l'orthoformiate d'éthyle.

Les pyrazolotriazinediones **5** *a* et **5** *b* sont synthétisées par cyclisation des carbéthoxyhydrazides **4** *c* et **4** *d* issus de l'action du chloroformiate d'éthyle sur les hydrazide **1** ($R_1$ = H).

Tableau II

| N° | R | $R_1$ | Conditions de réaction ([a]) | F (°C) | Rdt (%) | Spectres infrarouges ($cm^{-1}$) | Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** *a*..... | H | CHO | $HCO_2H$, EtOH 78°, 4 h, EtOH | 218 | 50 | CO = 1 690 NH = 3 310, 3 230, 1 650 | 7,70 (H 3); 6,70 (H 4) 8,03 (CHO); 11,0 (NH) |
| **1** *b*..... | Br | CHO | $HCO_2H$ 100° 4 h, EtOH | 260 | 80 | CO = 1 700 NH = 3 380, 3 220, 1 620 | 8,10 (H 3 et CHO) 10,30 (NH) |
| **1** *c*...... | Br | $CO_2Et$ | $ClCO_2Et$ 95°, 3 h 30, MeCN | 199 | 40 | CO = 1 735, 1 660 NH = 3 260, 3 200 | 8,10 (H 3); 9,0,9,93 (NH) 1,20 ($CH_3$), 4,10 ($CH_2$) |
| **2** *a*..... | H | – | $POCl_3$, **1** *a* 108°, 45 mn, MeCN | 192 | 60 | C = N = 1 615 NH = 3 180 | 8,0 (H 3); 9,35 (H 5′) 6,95 (H 4) |
| **2** *b*..... | Br | – | $POCl_3$, $C_6H_6$, **1** *b* 80°, 4 h, EtOH | 230 | 30 | C = N = 1 610 NH = 3 200 | 8,20 (H 3); 9,35 (H 5′) |
| **3** *a*..... | H | H | KOH, EtOH, **2** *a* 78°, 2 h 30, EtOH | 265 | 40 | CO = 1 660 NH = 3 180 | 7,28 (H 8); 8,23 (H 7); 9,03 (H 4); 12,48 (NH); JH7H8 = 2Hz; JH4H8 = 0,85Hz |
| **3** *b*..... | Br | H | KOH, EtOH, **2** *b* 78°, 2 h 30, EtOH | 275 | 40 | CO = 1 670 NH = 3 180 | 8,30 (H 7); 8,90 (H 4) 12,60 (NH) |
| **3** *c*...... | H | $CH_3$ | $SO_4Me_2$, NaOH, EtOH **3** *a*, 78°, 2 h 30, $Et_2O$ | 125 | 85 | CO = 1 670 | 7,20 (H 8); 8,20 (H 7); 9,05 (H 4); 3,60 (H 3) |
| **3** *d*..... | Br | $CH_3$ | $Br_2$, **3** *c* 58°, 24 h, EtOH | 165 | 25 | CO = 1 660 | 8,35 (H 7); 9,0 (H 4); 3,60 ($CH_3$) |

| N° | R | $R_1$ | Conditions de réaction ([a]) | F (°C) | Rdt (%) | Spectres infrarouges ($cm^{-1}$) | Spectres de RMN ($\delta . 10^{-6}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 *a*..... | H | N = CHOEt | HC $(OEt)_3$ 170°, 3 jours, EtOH | 190 | 70 | CO = 1 640 NH = 3 180 | 7,90 (H 3); 6,80 (H 4); 7,08 (CH); 1,35 ($CH_3$) 4,30 ($CH_2$); 10 (NH) |
| 4 *b*..... | Br | N = CHOEt | HC $(OEt)_3$ 170°, 4 h, EtOH | 230 | 80 | CO = 1 695 NH = 3 360 | 8,0 (H 3); 7,0 (CH); 9,80 (NH); 4,18 ($CH_2$); 1,25 ($CH_3$) |
| 4 *c*...... | H | N $(CO_2Et)_2$ | $ClCO_2Et$ 95°, 4 h, $Et_2O$ | 105 | 50 | CO = 1 780, 1 745, 1 675 NH = 3 350, 3 260 | 8,40 (H 3); 6,90 (H 4); 9,10 et 10,30 (NH); et 4,45 ($CH_2$); 1,11 et 1,35 ($CH_3$) |
| 4 *d*..... | Br | N $(CO_2Et)_2$ | $ClCO_2Et$ 95°, 8 h, $Et_2O$ | 85 | 50 | CO = 1 735, 1 700 NH = 3 260 | 8,7 (H 3); 9,2 et 10,3 NH, 4,08 et 4,50 ($CH_2$); 1,15 et 1,35 ($CH_3$) |
| 5 *a*..... | H | – | KOH, EtOH, 4 *c* 78°, 13 h, MeCN | 261 | 70 | CO = 1 710 | 7,0 (H 8); 8,20 (H 7); 10,15 (NH); JH7H8 = 2 Hz |
| 5 *b*..... | Br | | KOH, EtOH, 4 *d* 78°, 3 h, MeCN | 285 | 40 | CO = 1 660 NH = 3 180 | 8,35 (H 7) 10,30 (NH) |
| 6....... | – | – | $P_4S_{10}$, pyridine 110°, 2 h 30, EtOH | 174 | 70 | CS = 1 250 NH = 3 180 | 7,28 (H 8); 8,24 (H 7) 9,38 (H 4); 13,83 (NH); JH7H8 = 2Hz; JH4H8 = 0,85Hz |

([a]) On indique le réactif, le solvant, la matière première, la température, le temps de réaction et le solvant de cristallisation.

Les essais de désulfuration de la thione **6** en pyrazolo [1.5-*d*] as-triazine **7** n'ont pas abouti mais celle-ci a pu être obtenue par chauffage à 260° de la N-formylhydrazone **8** *a*, F 135°, spectre de RMN : δ à $9{,}66 . 10^{-6}$ (H 1), $10 . 10^{-6}$ (H 4), $7{,}15 . 10^{-6}$ (H 7) et $8{,}43 . 10^{-6}$ (H 8). Les hydrazones **8** *a*, F 168° (éthanol) et **8** *b* F 190° (éthanol) sont préparées par condensation du formyl-3 pyrazole ([9]) avec les hydrazines monosubstituées corres-

pondantes. La cyclisation du dérivé **8** *b* qui est faite par chauffage dans une solution de propanolate de sodium dans le propanol conduit à la pyrazolo triazinone-4 **9**, F 230° (éthanol); spectre infrarouge ν (CO) = 1 710 $cm^{-1}$; spectre de RMN : δ à $9{,}50.10^{-6}$ (H 1), $6{,}98.10^{-6}$ (H 7), $8{,}23.10^{-6}$ (H 8) et $12{,}76.10^{-6}$ (NH).

Par ailleurs, les premiers essais de substitution du cycle pyrazolique de **3** *a* se sont montrés positifs dans le cas de la bromation. Celle-ci est réalisable avec le brome dans le chloroforme au reflux pour conduire au dérivé **3** *b*. La bromation du lactame N-méthylé **3** *c* obtenu par substitution de **3** *a* avec le sulfate diméthylique s'effectue également en 8 (dérivé **3** *d*). Le lieu de substitution a été déterminé par comparaison avec les dérivés univoques préparés par cyclisation ou transposition ainsi que par RMN. Le couplage intercycle des protons H 4 et H 8 des lactames **3** *a* et **3** *c* disparaît en effet dans les dérivés de bromation **3** *b* et **3** *d*.

Les résultats des microanalyses sont en accord avec les structures proposées. Les spectres infrarouges sont relevés dans le nujol et les spectres de RMN dans le DMSO-*d* 6. Les résultats expérimentaux seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 14 avril 1975.


(1) M. Robba, D. Maume et J.-C. Lancelot, *Tetrahedron lett.*, 1973, p. 3239.
(2) M. Robba et D. Maume, *Tetrahedron Lett.*, 1972, p. 2333.
(3) C. Ainsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1148.
(4) E. Ajello et C. Arnone, *J. Heter. Chem.*, 10, 1973, p. 103.
(5) C. Ainsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4475.
(6) H. V. Pechmann et E. Burkard, *Chem. Ber.*, 33, 1900, p. 3594.
(7) L. Knorr, *Chem. Ber.*, 37, 1904, 3520.
(8) C. Musante, *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 178.
(9) H. Bredereck, R. Sell et F. Effenberger, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3407.



*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
*U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,*
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de l'oxydation chromique des méthoxy*-3 *oestratriènes*-1.3.5 (10). Note (*) de MM. **Paul Aclinou** et **Bernard Gastambide**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le schéma réactionnel **1** → **10** → **2** → **3** → **4** proposé par d'autres auteurs pour expliquer la formation du cétol **4** lors de l'oxydation chromique de l'hydrocarbure **1** est discuté en fonction des résultats obtenus ici. L'isolement du composé intermédiaire **7** facilite l'élucidation des diverses étapes réactionnelles.

D'après la bibliographie [(1)-(4)], l'oxydation chromique des œstratriènes-1.3.5 (10) comportant un groupement méthoxy sur le carbone 3 donne, entre autres produits, le cétol **4** et le céto-acide **9**; ce dernier composé provient certainement de la scission de la liaison 9-11.

Si un groupement acétoxy se trouve sur le carbone 3, l'oxydation, cela est connu, conduit à un composé oxo-6 et à un céto-acide qui, selon Doe de Maindreville et l'un de nous (5) provient d'une rupture 9-11 et non 6-7 comme décrit par d'autres auteurs.

Pour expliquer la formation du cétol **4**, Cambie et coll. [(4), (6)] ont proposé le schéma réactionnel hypothétique suivant : le carbone 9 de l'œstratriène **1** serait attaqué par l'agent oxydant avec formation de l'alcool tertiaire **10** [(7), (8), (9)] qui en milieu acide se déshydraterait; le tétraène **2** ainsi obtenu préférentiellement (10) donnerait ensuite un époxyde-9 (11) conduisant au cétol **4** selon une voie non précisée.

Nous avons envisagé de confirmer ou d'infirmer le schéma proposé par Cambie et relatons ici les résultats obtenus.

Les oxydations sont effectuées selon un mode opératoire type avec une solution d'anhydride chromique dans un minimum d'eau diluée par de l'acide acétique. On opère à 20° avec des temps de réaction allant de 15 mn à 18 h. On constate que l'oxydation du triène **1** est assez lente mais qu'au bout de 15 mn tous les produits de réaction sont détectables par chromatographie sur couche mince. Par ailleurs, l'oxydation du tétraène **2** est rapide mais ne conduit à aucun produit supplémentaire en se référant aux composés issus de l'attaque du triène.

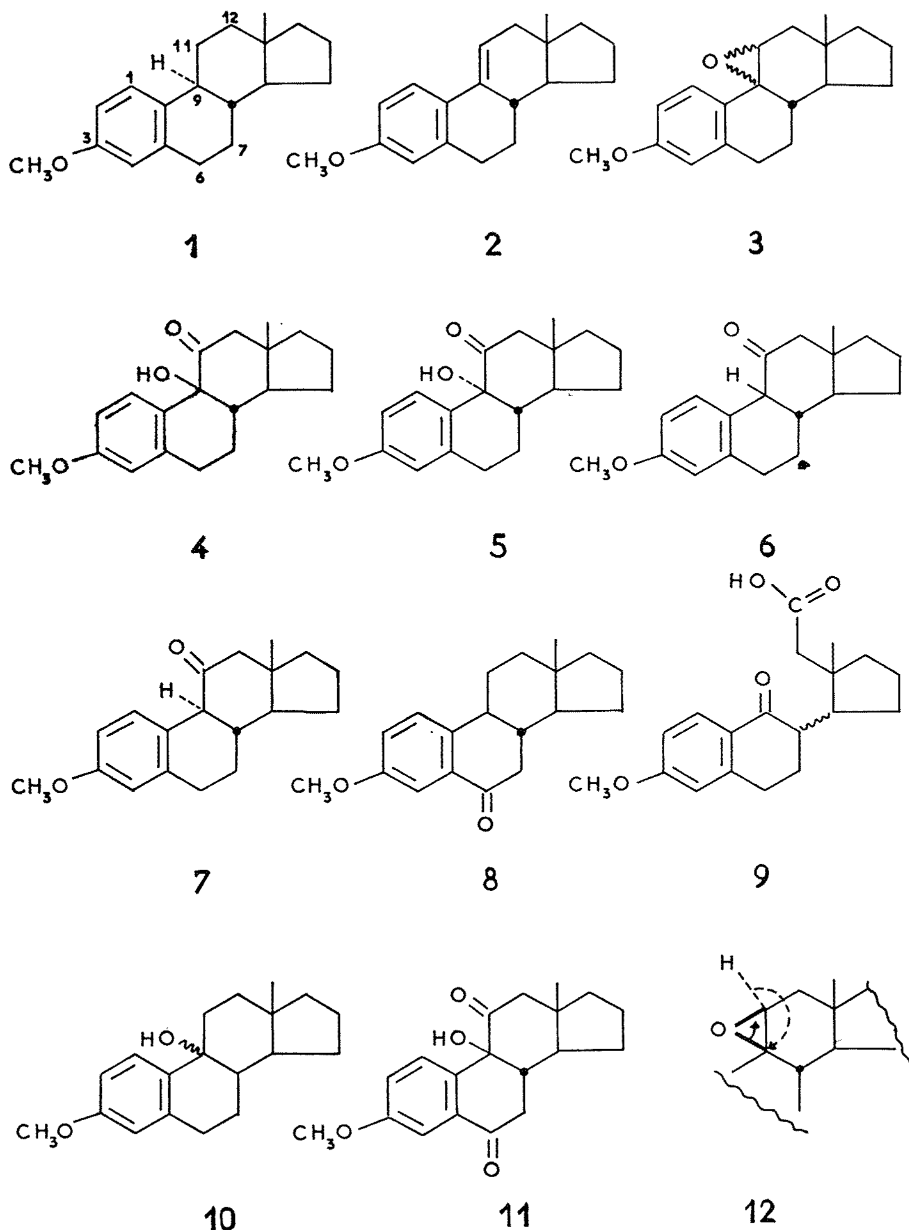
Parmi les quelque dix produits provenant de l'oxydation du triène, on peut isoler le composé oxo-11 **7** F 126-8°, $[\alpha]_D = +314°$ (C = 0,32) dont la structure sera démontrée plus loin : le rendement, avec 4,5 équivalents d'oxydant, varie de 0 à 12 % selon la durée de la réaction; si l'opération dure 18 h le produit **7** n'est plus détecté.

Ce composé oxo-11 constitue un intermédiaire réactionnel : en effet, soumis à l'action de l'oxydant, il conduit aux composés **4**, **9** et **11** identiques aux échantillons provenant de l'attaque du triène **1**.

D'autres intermédiaires réactionnels ont été recherchés : cependant, ni le tétraène **2**, ni l'époxyde **3** n'ont pu être mis en évidence. Le fait que l'époxyde ne soit pas détecté n'a rien d'étonnant car l'action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque sur le tétraène **2** en solution benzénique conduit, non pas à l'époxyde, mais aux cétols **4** et **5** et cétones **6** et **7**. De même il n'a pas été possible de synthétiser l'époxyde à partir d'une bromhydrine.

Le cétol **4** est bien connu [(1)-(5)]. La structure et la configuration de l'oxo-11 H-9 α **7** ont été élucidées de la manière suivante : ce composé, en présence d'acide acétique se transforme au bout de quelques jours en épimère H-9 β **6**, thermodynamiquement plus

stable ([10]). D'autre part, la réduction (11) du cétol **4** par le zinc et l'acide acétique conduit au même oxo-11 H-9 β **6**.




Les propriétés spectrales de l'épimère H-9 α **7** sont caractéristiques : pour l'absorption infrarouge, on observe une bande ν C=O à 1 710 $cm^{-1}$ à comparer au nombre d'ondes 1 690 obtenu avec le composé H-9 β **6**. Sur le spectre de RMN à 60 MHz, un doublet centré à $\delta = 3{,}51 . 10^{-6}$ correspond à l'hydrogène 9 α couplé (J = 8 Hz) avec

le proton 8 β, ce qui est en accord avec les données de la bibliographie ([10]) concernant la méthoxy-3 œstratriène-1.3.5 (10) dione-11.17; de plus, le proton H-1 subit un déblindage de $0{,}8.10^{-6}$ dû à l'anisotropie magnétique créée par le groupement carbonyle [([2]), ([3]), ([12])]; enfin les hydrogène 12 α et 12 β sont pratiquement équivalents et engendrent un singulet à $2{,}50.10^{-6}$. Le pic $M^+$ confirme la structure proposée.

Le fait que l'oxo-11 H-9 α **7** soit obtenu exempt d'épimère H-9 β **6** prouve que l'énol correspondant ne constitue pas un intermédiaire réactionnel antérieur à **7**; il en est de même du diol-9.11 ou de son monoacétate. Par conséquent, l'époxyde, s'il se forme, doit se transformer en oxo-11 **7** par un processus de transposition intramoléculaire ne faisant pas intervenir de carbocation en C-9 : ce mécanisme peut être schématisé succinctement sur la formule **12** ([13]), ce qui exige pour l'époxyde formé une configuration β assez inattendue.

Quant à la configuration OH-9 β du cétol **4** obtenue lors de l'oxydation, elle ne peut servir à élucider la stéréochimie α ou β d'un éventuel époxyde intermédiaire susceptible de se transformer en diols *cis* ou *trans* ou en composé oxo-11, oxydés ultérieurement.

*En conclusion*, si l'on suppose, ce qui n'est pas certain, qu'un époxyde-9 (11) constitue une étape intermédiaire entre le produit initial **1** et le cétol **4**, on peut admettre que ce dernier composé provient *peut-être* de l'oxydation du diol issu de l'hydrolyse de l'époxyde; cependant, on peut affirmer que ce cétol **4** *résulte certainement, en partie tout au moins, de l'oxydation de la cétone* **7**.

(*) Séance du 5 mai 1975.

([1]) Y. Suzuki, *Jap. Pat.*, n° 17 831, 1964 (*Chem. Abstr.*, 1965, 62, p. 5318).
([2]) R. C. Cambie et T. D. R. Manning, *J. Chem. Soc.*, C, 1968, p. 2603.
([3]) R. C. Cambie, V. F. Carlisle, C. J. Le Quesne et T. D. R. Manning, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 1234.
([4]) R. C. Cambie et V. F. Carlisle, *J. Chem. Soc.*, C, 1970, p. 1706.
([5]) P. Doe de Maindreville et B. Gastambide, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 507.
([6]) R. C. Cambie, V. F. Carslile et T. D. R. Manning, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 1240.
([7]) A. J. Birch et G. S. R. Subba Rao, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2917.
([8]) K. B. Wiberg et G. Forster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 423.
([9]) K. B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, Part A, p. 87.
([10]) H. Hasegawa, S. Nozoe et K. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.* (Japan), 11, (8), 1963, p. 1037.
([11]) H. Hasegawa et K. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.* (Japan), 11 (8), 1963, p. 473.
([12]) P. Doe de Maindreville, *Thèse de 3e cycle*, Reims, 1971, p. 25.
([13]) C. Maciejewski et B. Gastambide, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 351.

*Laboratoire de Chimie organique,*
*Faculté des Sciences,*
B. P. n° 347,
51062 *Reims Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des trisdialcoylaminostibines : réaction avec les composés cycliques oxygénés.* Note (*) de MM. **Alain Kiennemann** et **Roger Kieffer**, présentée par M. Henri Normant.

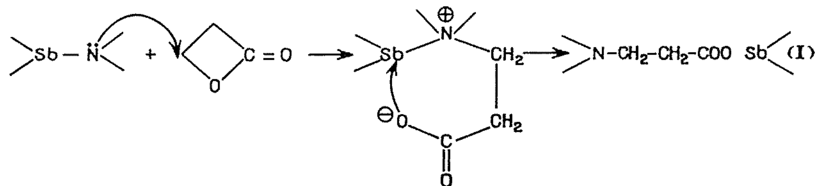
Étude de la réactivité des aminostibines avec l'époxypropane-1.2 et les lactones. Discussion des deux possibilités d'ouverture de cycle avec l'époxypropane-1.2 et de la coupure acyl — oxygène ou alcoyl — oxygène avec les lactones.

Après l'étude de la réactivité de la liaison >Sb—N< vis-à-vis de composés carbonylés ([1]) et de composés insaturés conjugués ([2]), nous allons maintenant étudier la réactivité des aminostibines vis-à-vis de composés cycliques oxygénés comme les lactones et les éthers cycliques.

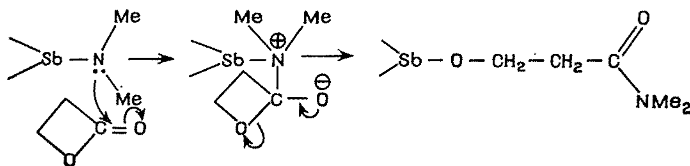
A. Les lactones. — Les lactones réagissent sur de nombreux dérivés à liaison métal-azote avec ouverture du cycle lactonique soit par une coupure de la liaison acyl-oxygène M = Sn ([3]), soit par une coupure alcoyl-oxygène M = Si ([4]), Ge ([4]), P ([5]).

Dans le cas des aminoalcoxydes de l'antimoine, nous pouvons également envisager ces deux modes de rupture :

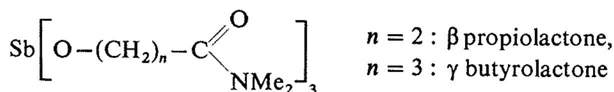
*a. Coupure alcoyl-oxygène*




*b. Coupure acyl-oxygène*



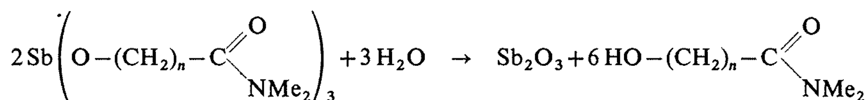

Pour l'action des aminostibines avec les lactones (β propiolactone, γ butyrolactone), nous observons uniquement le clivage acyl-oxygène avec obtention du composé (II) :



Cette rupture acyl-oxygène, observée aussi bien dans le groupe ($IV_B$) que dans le groupe ($V_B$) sur des composés où l'atome central, Sn ou Sb, est volumineux et polarisable, peut s'expliquer par le concept de Pearson sur les acides et les bases dures [7].

Le pouvoir nucléophile de l'azote dans les composés $>P-N<$ et $>As-N<$ est plus faible que dans les composés $>Sb-N<$ car l'interaction $p\,\Pi-d\,\Pi$ est plus importante. Le caractère « base dure » de l'azote dans les phosphines et les arsines est ainsi atténué et l'attaque se fera sur le carbone $sp^3$ avec coupure alcoyl-oxygène. Par contre, dans le cas de l'antimoine, l'atome d'azote, plus basique réagira sur le site le plus « dur », c'est-à-dire le carbone $sp^2$ de la lactone avec clivage acyl-oxygène.

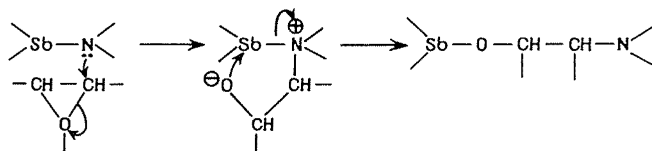
Le produit (II) ainsi formé, subit une hydrolyse rapide pour conduire à l'amido-alcool et à l'oxyde d'antimoine.



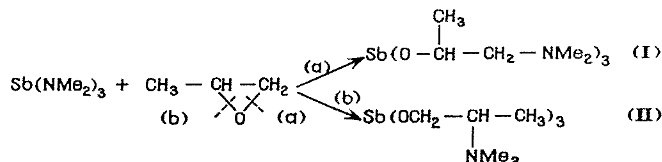

Il est à noter que ces réactions, suivies d'hydrolyse, constituent une méthode nouvelle de préparation de β, γ ou δ amidoalcools N, N dialcoylés.

B. Éther cyclique : époxypropane-1.2. — De nombreuses réactions de clivage d'éthers cycliques par des liaisons métal hétéro-élément, suivies d'une insertion ont été décrites : action des oxydes d'éthylène et propène des dérivés $Ge-X$, $Ge-P$ [(8), (9)], $Ge-N$ (10) et $P-X$ (6).

Nous avons étudié l'action de $Sb(NMe_2)_3$ sur l'oxyde de propène. Le sens de la coupure et la nature des produits formés permettent de montrer que les aminostibines se comportent comme des réactifs nucléophiles selon le schéma



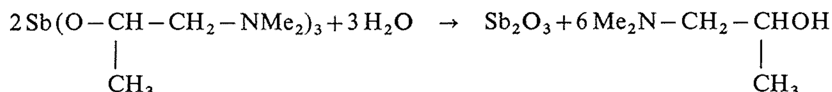

Dans le cas de l'oxyde de propène, deux possibilités de rupture carbone-oxygène peuvent se présenter :




Nous avons obtenu uniquement la formation du composé (I).

La structure du dérivé d'addition (I) est confirmée par son spectre RMN : le proton $-O-CH<$ résonne sous forme d'un sextuplet (1 H) centré à $4{,}18.10^{-6}$/TMS.

Pour l'isomère (II), le déplacement chimique de $-O-\overset{|}{C}H-$ serait un peu inférieur et la multiplicité du signal ainsi que la courbe d'intégration seraient différents. Un autre argument en faveur de la formation de (I) est la réaction d'hydrolyse du composé formé. L'hydrolyse conduit bien à l'aminoalcool attendu à partir de (I) selon la réaction :



$$2\,Sb(O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-CH_2-NMe_2)_3+3\,H_2O \rightarrow Sb_2O_3+6\,Me_2N-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}HOH}$$

Cet aminoalcool a été caractérisé par ses constantes physiques et spectrales.

Il faut encore noter que la réaction avec l'oxyde de propène est très lente : c'est ainsi qu'une durée de réaction de 4 h à reflux de l'éther ne donne aucun résultat, alors qu'un chauffage prolongé de 7 jours en ampoule scellée à 100°C conduit à des rendements de 80 %.

La réaction d'addition suivie d'hydrolyse des éthers cycliques constitue une méthode nouvelle de préparation d'aminoalcools N, N dialcoylés.

Partie expérimentale. — Les réactions ont été réalisées sous argon. Les conditions expérimentales et l'identification des produits est regroupée sur les tableaux suivants :

1° *Lactones*. — 4,40 g (0,060 m) de β propiolactone sont additionnés goutte à goutte à 5,5 g (0,021 m) de $Sb(NMe_2)_3$ en solution dans 40 $cm^3$ d'éther. Le mélange est chauffé 4 h sous reflux de l'éther. Produit obtenu : $Sb(OCH_2CH_2CONMe_2)_3$ 6,3 g ; Rdt 63 %.

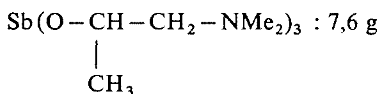
Tableau

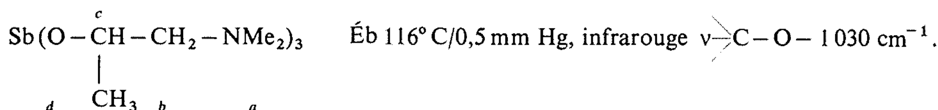
| Composés | $T_{Eb}$ (mm Hg) | Données spectrales | Analyse élémentaire (%) C H N |
|---|---|---|---|
| $Sb(O-CH_2-CH_2-CONMe_2)_3$ ..... (*c* *b* *a*) | 85-87/0,2 | infrarouge : ν C=O 1 635 $cm^{-1}$ ; ν Sb–O– 1 058 $cm^{-1}$ ; RMN ($10^{-6}$/TMS) : *a* : 2,32 et 2,63 (d) ; *b* : 2,20 (t) ; *c* : 4,01 (t) | tr. : 38,34.6,81.8,83 ; calc. : 38,30.6,43.8,93 |
| $Sb(OCH_2-CH_2-CH_2-CONMe_2)_3$ . (*d* *c* *b* *a*) | 130/0,2 | infrarouge : ν C=O 1 638 $cm^{-1}$ ; ν Sb–O– 1 040 $cm^{-1}$ ; RMN ($10^{-6}$/TMS) : *a* : 2,98 et 3,02 (d) ; *b* : 2,32 (t) ; *c* : 1,75 (m) ; *d* : 3,63 (t) | tr. : 42,35.6,92.8,42 ; calc. : 42,20.7,08.8,20 |

Dans les mêmes conditions on additionne 9,8 g (0,11 m) de γ butyrolactone et 9,6 g (0,038 m) de $Sb(NMe_2)_3$. Produit obtenu : $Sb(OCH_2CH_2CH_2CONMe_2)_3$ 4,2 g; Rdt 46 %.

Les caractéristiques spectrales des produits sont données sur le tableau.

2° *Époxypropane*-1.2. — On chauffe 7 jours à 100°C en ampoule scellée un mélange de 5,9 g (0,023 m) de $Sb(NMe_2)_3$ et 4 g (0,068 m) d'époxy propane-1.2. Produit obtenu :




RMN (ppm/TMS)
- *a* : 2,24 (s)
- *b* : 2,09 (d)
- *c* : 4,18 (m)
- *d* : 1,08 (d)

(*) Séance du 21 avril 1975.

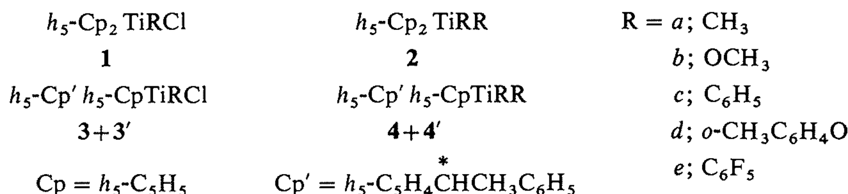

(1) A. Kiennemann et R. Kieffer, *J. Organometal., Chem.*, 60, 1973, p. 255.
(2) A. Kiennemann et R. Kieffer, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) J. Itoh, S. Sakai et Y. Ishii, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 4941.
(4) J. Itoh, S. Sakai et Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3948.
(5) M. Rivière-Baudet, J. Satge, *Syn. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1, 1971, p. 257.
(6) J. Koketsu, S. Kojima et Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 38, 1972, p. 69.
(7) R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1827.
(8) M. Massol et J. Satge, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1714.
(9) C. Couret, J. Satge et J. Escudie, *Syn. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1, 1971, p. 25.
(10) K. Itoh, S. Sakai et Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2210.


*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
*L. A. n°* 81,
67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité et aspect stéréochimique de substitutions dans les complexes dérivés du titanocène.* Note (*) de MM. **Tep Bounthakna, Jean-Claude Leblanc** et **Claude Moïse**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction d'échange des ligands σ-liés dans les complexes du titanocène a été étudiée pour différents coordinats et pour différents réactifs. On décrit un ensemble de résultats relatifs à la sélectivité et à la stéréospécificité de ces échanges.

Nous avons précédemment signalé ([1]) les premiers résultats concernant des réactions de substitutions de coordinats σ-liés dans des complexes dérivés du titanocène. Sous l'action de l'acide chlorhydrique, un coordinat alkoxy, aryl ou aryloxy est substitué par un atome de chlore et la facilité d'élimination de ces coordinats décroît dans l'ordre OR > Φ > OAr. La présente Note donne une extension de cette classification à d'autres coordinats et à d'autres réactifs et décrit une approche plus complète des problèmes de stéréochimie dynamique abordés précédemment.




Sous l'action de l'acide chlorhydrique, les complexes disubstitués **2** *de*, F 234° C et **2** *be*, F 140°C, conduisent au dérivé monosubstitué **1** *e*, F 204°C ([2]); dans les mêmes conditions **2** *ab*, F 103°C et **2** *ad*, F 105°C, donnent respectivement **1** *a*, F 173°C ([3]) et **1** *d*, F 193°C. Dans le premier cas, le complexe mis en jeu est relativement stable en milieu acide et la substitution du groupe aryloxy nécessite un large excès d'acide chlorhydrique.

Les structures disubstituées de départ sont normalement accessibles à partir des complexes **1** *e* et **1** *a* par condensation des sels de sodium correspondants. La structure **2** *ad* est accessible également par action du chlorure de méthylmagnésium sur **1** *d* ou sur le dérivé disubstitué symétrique **2** *dd*. Cette dernière transformation (**2** *dd* → **2** *ad*) réalise donc par synthèse magnésienne la substitution du groupe *o*-$CH_3C_6H_4O$ par le groupe $CH_3$. Un tel échange de coordinat est également possible avec le chlorure de phénylmagnésium qui, au départ de **2** *dd*, conduit au dérivé mixte **2** *cd*, F 133°C. Par contre, si on oppose le chlorure de phénylmagnésium au dérivé aryloxy **1** *d*, on obtient le dérivé phénylé **1** *c*, F 155°C.

L'aspect stéréochimique de ces substitutions a pu être précisé au départ du complexe $h_5$-Cp′ $h_5$-$CpTiCl_2$. L'action du chlorure de méthylmagnésium donne tout d'abord un mélange de diastéréoisomères **3** *a*+**3** *a*′ à partir duquel on isole par recristallisations successives dans l'éther l'isomère **3** *a*, F 112°C.

Au départ de **3** *a*, le méthylate de sodium dans le THF conduit à un seul dérivé disubstitué **4** *ab*, F 64°C qui, après coupure chlorhydrique, régénère stéréospécifiquement le complexe méthylé **3** *a*. Le bilan stéréochimique global observé dans les transformations **3** *a* → **4** *ab* → **3** *a* contraste par rapport à célui observé antérieurement lors des transformations opérées au départ des complexes **3** *e* ou **3**′ *e* ([1]). Toutefois, ce contraste n'est pas fondamental puisqu'il porte vraisemblablement uniquement sur le sens et l'importance

de la stéréosélectivité observée au premier stade. Cette variation est à rapprocher d'informations obtenues récemment sur des structures présentant un élément chiral greffé sur un groupe triméthylène hétéroponté ([4]). La stéréospécificité de l'action de HCl au second stade apparaît par contre toujours une donnée générale.

La condensation de l'*o*-crésol sur **3** *a* est également totalement stéréosélective et conduit à un seul isomère **4** *ad* (huileux). Le comportement du complexe **4** *ad* vis-à-vis de HCl apparaît nettement différent de celui de **4** *ab*. Il y a élimination de $CH_3$ (et non du groupe aryloxy) et de plus, la réaction perd sa stéréospécificité : on obtient finalement un mélange de **3** *d* (F 108°C; 70 %) et de **3'** *d* (huile; 30 %). Cette perte de stéréospécificité est certainement liée à la nature du groupe éliminé et il semble normal que l'élimination d'un coordinat R suive un cours stéréochimique très différent de celui d'un coordinat OR.

Si on oppose le méthyllithium à chacune des deux formes des complexes pentafluorés **3** *e*, F 163°C et **3'** *e* (huile), la substitution de l'halogène est immédiate et on isole dans les deux cas un mélange des isomères **4** *ae*, F 115°C et **4'** *ae* (huile). La coupure chlorhydrique régénère à partir de **4** *ae* les deux diastéréoisomères monosubstitués **3** *e* et **3'** *e* avec une prédominance de l'isomère, F 163°C (70/30). Parallèlement, **4'** *ae* donne un excès de **3'** *e*.

L'addition de l'*o*-crésol en quantité stœchiométrique sur les complexes **3** *e* et **3'** *e* conduit à un mélange en proportions sensiblement égales des isomères aryloxy **4** *de* et **4'** *de*. Dans ce cas, nous avons d'ailleurs pu mettre en évidence une épimérisation préalable des diastéréoisomères de départ. Lorsque la condensation est menée en présence d'un excès de crésol, on isole de plus le dérivé disubstitué symétrique **4** *dd*. Les isomères **4** *de* et **4'** *de* apparaissent relativement stables en milieu chlorhydrique. Mais en présence d'un large excès d'acide, ils donnent un mélange du dérivé dichloré et de dérivé monochloré respectivement **3** *e* et **3'** *e*.

La possibilité de substitution des coordinats aryloxy par les réactifs de Grignard a été étudiée sur les structures **4** *dd*, **3** *d* et **3'** *d*. Dans les trois cas, le chlorure de méthylmagnésium conduit au mélange de diastéréoisomères **4** *ad* et **4'** *ad* (50/50). Avec le chlorure de phénylmagnésium, la substitution entraîne également une racémisation complète mais dans ce cas, elle porte uniquement sur le groupe aryloxy : on isole ainsi au départ de **3** *d* (ou **3'** *d*) le mélange **3** *c*, F 112°C et **3'** *c* (huile).

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques RMN des diastéréoisomères isolés.

TABLEAU

| Composés ([a]) | $-CH\underline{CH_3}$ Φ (d) | Cp ([b]) (s) | R-Ti |
|---|---|---|---|
| **3** *a* | 1,45 | 6,2 | $CH_3$ (s) 0,75 |
| **3'** *a* | 1,6 | 6,02 | $CH_3$ (s) 0,75 |
| **4** *ab* | 1,45 | 5,87 | $CH_3$ (s) 0,4; $OCH_3$ (s) 3,95 |
| **4** *ad* | 1,4 | 5,85 | $CH_3$ (s) 0,75; *o*-$\underline{CH_3}C_6H_4$ (s) 1,96 |
| **4'** *ad* | 1,45 | 5,85 | $CH_3$ (s) 0,83; *o*-$\underline{CH_3}C_6H_4$ (s) 1,92 |
| **4** *ae* | 1,32 | 6,12 | $CH_3$ (t) 0,62 |
| **4'** *ae* | 1,53 | 6,18 | $CH_3$ (t) 0,62 |
| **4** *de* | 1,25 | 6,08 | *o*-$\underline{CH_3}C_6H_4$ (s) 2,02 |
| **4'** *de* | 1,32 | 6,05 | *o*-$\underline{CH_3}C_6H_4$ (s) 2,08 |

([a]) Spectres relevés dans $CDCl_3$; $\delta \times 10^6$ TMS; s : singulet; d : doublet; t : triplet.

([b]) Anneau cyclopentadiénique non substitué.

*En résumé*, les différents complexes étudiés présentent au cours des réactions de substitution une réactivité et un comportement stéréochimique étroitement liés à la nature des coordinats σ-liés à l'atome de titane. L'élimination par HCl d'un coordinat —OR ou —OAr apparaît toujours stéréospécifique. L'élimination d'un coordinat alcoyl R entraîne toujours une racémisation partielle. De plus, la nature du coordinat échangé pour les complexes présentant deux substituants σ-liés différents dépend du réactif mis en jeu. Ces informations doivent servir de guide pour définir les meilleures voies d'accès à des complexes du titanocène optiquement actifs.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) J. C. Leblanc, C. Moïse et Tep Bounthakna, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 973.
(2) M. A. Chaudhari, P. M. Treichel et F. G. A. Stone, *J. Organometal. Chem.*, 2, 1964, p. 206.
(3) M. D. Rausch et H. B. Gordon, *J. Organometal. Chem.*, 74, 1974, p. 85.
(4) A. Dormond, J. P. Letourneux et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 477.

*Laboratoire de Polarographie organique*
*associé au C. N. R. S.*,
6, *boulevard Gabriel*,
21000 *Dijon*.

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'azobenzène et de quelques-uns de ses dérivés sur la résistance à la corrosion du titane dans une solution* $H_2SO_4$ 10 N. Note (*) de Mme **Zeinab Abdel Hady**, **Jacques Pagetti** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'inhibition de la corrosion du titane dans les solutions d'acide sulfurique 10 N a été étudiée par la mesure du potentiel stationnaire et par le tracé des courbes intensité-potentiel.

Les résultats obtenus par les techniques précédentes ont été confirmés par des mesures pondérables de longue durée.

La tenue à la corrosion remarquable du titane s'explique par la formation sur sa surface, d'un film passif de $TiO_2$ hautement résistant.

Cependant, dans les solutions d'acides non oxydants, il se produit une corrosion généralisée du métal [(1), (2)]. Si l'emploi d'inhibiteurs inorganiques a déjà fait l'objet de nombreuses recherches [(3), (4)], l'étude des substances organiques n'a été que très peu abordée [(5), (6)]. De plus, les solutions acides employées étaient moyennement concentrées (5 N). C'est pourquoi la présente étude a été réalisée dans une solution d'acide sulfurique 10 N, relativement agressive, afin d'opérer une sélection sévère des inhibiteurs utilisés.

Les électrodes ont été préparées à partir de titane élaboré par fusion au four à bombardement électronique à partir d'une éponge Kroll (8), puis recuites sous un vide de $10^{-6}$ Torr à 450°C pendant 30 mn. Les impuretés principales du métal sont l'oxygène (0,06 %), le fer (0,025 %), le carbone (0,01 %) et l'aluminium (0,01 %).

Toutes les additions d'inhibiteurs ont été faites à une teneur de 1 g/l.

A la suite d'études préliminaires, au cours desquelles de nombreux composés organiques ont été testés, l'azobenzène et ses dérivés ont été retenus. Il s'agissait de voir d'une part si, du fait de la présence du groupement azo, le pouvoir oxydant de l'azobenzène était suffisant pour oxyder le titane et, d'autre part, si la présence de différents radicaux modifiait son comportement.

A la température ambiante le potentiel stable d'une électrode de titane plongée dans une solution $H_2SO_4$ 10 N est actif et présente une valeur moyenne de $-660$ mV/E.C.S.

En présence des substances organiques, le potentiel stationnaire présente des valeurs positives comprises entre $+35$ et $+140$ mV/E.C.S. (tableau) situées dans le domaine passif.

La courbe intensité-potentiel dans $H_2SO_4$ 10 N (*fig.*) montre que le titane se passive lorsque le potentiel imposé atteint une valeur de $-250$ mV/E.C.S. et que l'intensité du courant $I_p$ correspondant au palier de passivation est faible (20 $\mu A/cm^2$).

L'addition de composés azoïques, passive naturellement le titane et les courbes $I = f(E)$ appartiennent toutes à des systèmes lents (*fig.*). La densité du courant $I_p$ (10 $\mu A/cm^2$) montre que les couches formées en présence de ces composés sont très protectrices.

Des essais de perte de poids (tableau) réalisés à long terme corroborent les résultats précédents. L'attaque observée avec l'azobenzène après 20 jours s'explique par la dégra-

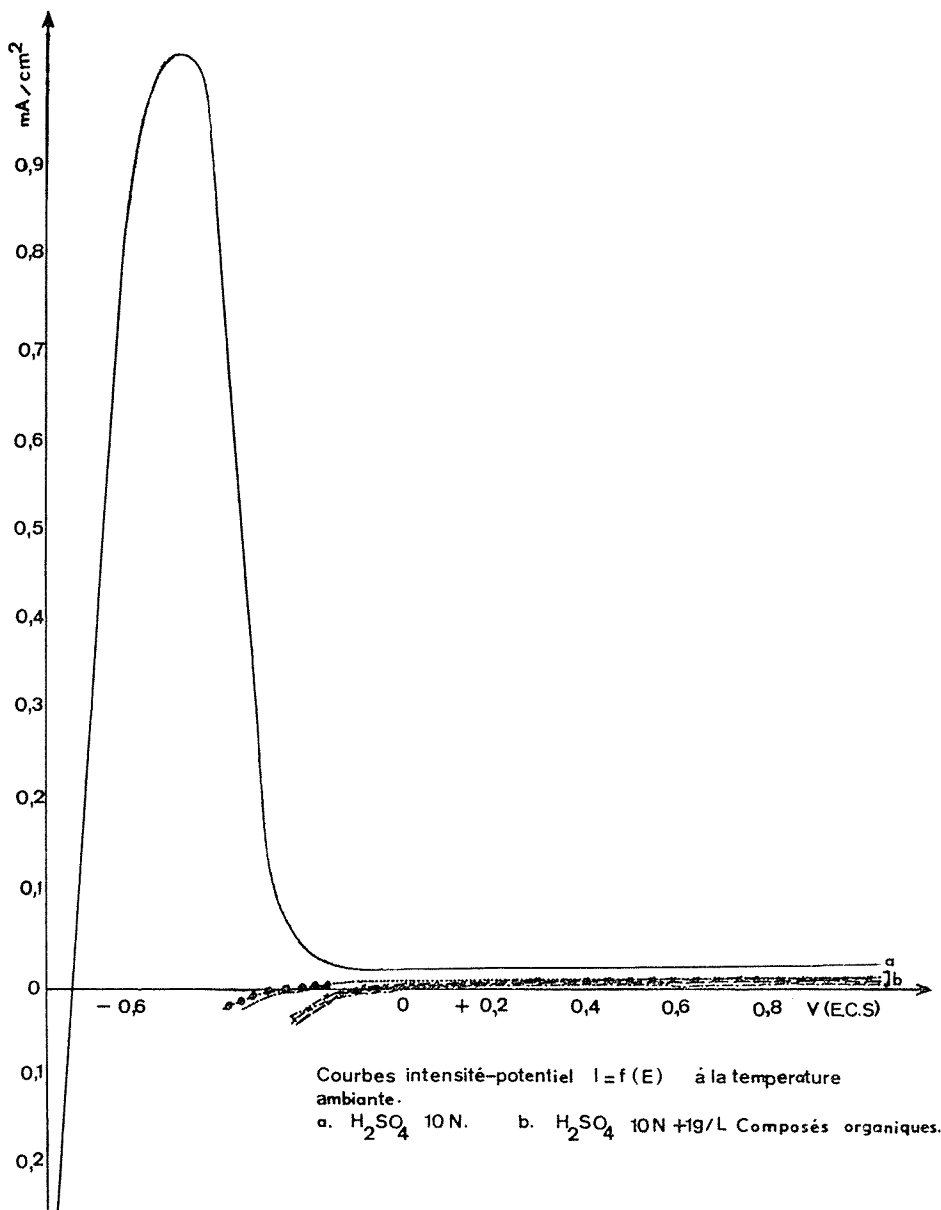
TABLEAU

| $H_2SO_4$ 10 N + 1 g/L | E mV / E.C.S | ΔP mg/Cm$^2$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 24H | 20 jours | 1 mois |
| Sans Inhibiteur. | −660 | 1,3 | 25 | 75 |
| AZOBENZENE $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ | +35 | 0 | 4 | — |
| DIMETHYLAMINOAZOBENZENE $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$ | +100 | 0 | 0 | 0 |
| ROUGE DE METHYLE $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-COOH$ | +100 | 0 | 0,15 | 0,20 |
| CHRYSOIDINE $C_6H_5-N=N-C_6H_3(NH_2)-\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}$ | +45 | 0 | 0,10 | 0,10 |
| ORANGE III $NaOS-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ | +75 | 0 | 0,10 | 0,10 |
| P. OXYAZOBENZENE $HO-C_6H_4-N=N-C_6H_5$ | +130 | 0 | 0,15 | 7,9 |
| P. METHYLOXYAZOBENZENE $CH_3O-C_6H_4-N=N-C_6H_5$ | +140 | 0 | 0 | 0,05 |

dation du composé organique qui se manifeste par un changement de couleur de la solution. Le potentiel du titane devient alors actif (−700 mV/E.C.S.).

En présence de diméthylaminoazobenzène, une électrode de titane est demeurée inattaquée pendant 3 mois dans une solution sulfurique 20 N. Après cette période, il se produit un appauvrissement du composé organique qui se consomme au cours du temps et le métal se corrode. Si on introduit à nouveau de l'inhibiteur, l'attaque cesse immédiatement et le potentiel du titane redevient passif.

A 80°C, l'efficacité des composés azoïques est moindre. La résistance à la corrosion des électrodes de titane ne s'observe que durant quelques heures sauf lorsque la solution




Courbes intensité-potentiel I = f (E) à la temperature ambiante.
a. $H_2SO_4$ 10 N. b. $H_2SO_4$ 10 N + 1 g/L Composés organiques.

contient de la chrysoïdine. Avec ce composé, après 8 jours, la perte de poids s'est élevée à 3,8 mg/cm$^2$, ce qui correspond à une densité de courant de 45 µA/cm$^2$. Notons que dans des conditions analogues, en présence de 1 g/l de bichromate de potassium, la perte de poids est nulle. Dans les deux cas, le potentiel du titane demeure passif ce qui semble indiquer que les caractéristiques du film formé jouent un rôle sur la résistance à la corrosion.

D'après les différences de potentiels obtenues par addition de substances organiques, il paraît probable que, contrairement à la plupart des composés organiques qui agissent

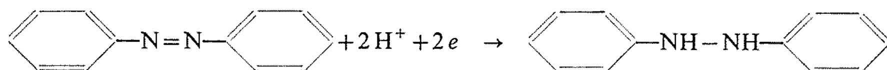
par adsorption, l'azobenzène et ses dérivés se comportent comme des oxydants susceptibles d'initier la formation de couches protectrices.

Les réactions électrochimiques élémentaires qui interviennent au cours du processus de l'inhibition du titane, en présence de tels composés, sont l'oxydation du titane selon la réaction



$$Ti+2H_2O \rightarrow TiO_2+4H^++4e$$

et la réduction des substances organiques selon la réaction




A 80°C la corrosion modérée du titane, en présence de la chrysoïdine, s'interprète par l'existence de réactions secondaires (7) représentatives de l'attaque chimique du film passif en solution acide,



$$TiO_2+2H^+ \rightarrow TiO^{2+}+H_2O$$

et de la dissolution directe du titane au travers de ce film



$$Ti+H_2O \rightarrow TiO^{2+}+2H^++2e.$$

La vitesse des réactions secondaires étant légèrement supérieure à la vitesse de formation du film, il en résulte une faible attaque du titane.

En ce qui concerne les autres dérivés, la vitesse de l'attaque est beaucoup plus rapide que la vitesse de la formation du film de sorte que le métal se dissout continûment.

*En conclusion*, cette étude montre que quelques-uns des dérivés de l'azobenzène sont susceptibles d'inhiber totalement la corrosion du titane dans les solutions d'acide sulfurique 10 N à la température ambiante. Des essais réalisés avec des teneurs de 0,1 g/l ont été également concluants. Seule la durée de vie diminue par suite de la consommation de l'inhibiteur.

Bien que leur efficacité soit moindre on peut encore raisonnablement envisager leur emploi à des températures plus élevées pour des concentrations en acide sulfurique plus faibles.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) J.-M. Peters et J. R. Myers, *Corrosion*, 23, n° 10, 1967, p. 362.

(2) R. D. Armstrong, J. A. Harrison, H. R. Thirsk et R. Whitfield, *J. Electroch. Soc.*, 117, n° 8, 1970, p. 1003.

(3) P. Anoshchenko et A. P. Zorchenko, *3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara (Italy), 1970, p. 293.

(4) J. R. Cobb et H. H. Uhlig, *J. Electroch. Soc.*, 99, n° 1, 1952, p. 13.

(5) A. P. Brynza et L. I. Gerasyutina, *Zhur Pviklod Khim SSSR*, 35, 1962, p. 683-685.

(6) M. G. Straumanis, S. T. Shih et A. W. Schlechten, *J. Electroch. Soc.*, 102, n° 10, 1955, p. 573.

(7) N. D. Tomashov, G. P. Chernovy, Y. U. S. Ruscol et G. A. Ayuyan, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 159-172.

(8) Titane élaboré dans le cadre de la R. C. P. 244.

*Laboratoire de Génie chimique et de Corrosion,*
*L. A.* 216 *du C. N. R. S.,*
*E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rôle de la vapeur d'eau dans les réactions menant de la goethite à la magnétite.* Note (*) de Mlle **María-Luisa Garcia-Gonzalez**, MM. **Paul Grange** et **Bernard Delmon**, présentée par M. Louis Néel.

L'étude cinétique de la déshydratation de la goethite, de la réduction de l'hématite obtenue et des effets de couplage entre les deux réactions montre une influence considérable de la pression de vapeur d'eau. Cet effet s'accompagne d'une différence de porosité des produits obtenus.

Les poudres de $\gamma$-$Fe_2O_3$, ou maghémite, utilisées pour la fabrication de bandes magnétiques, sont obtenues à partir de goethite, $\gamma$-FeOOH, qui est déshydratée et réduite en magnétite $Fe_3O_4$, laquelle est ensuite réoxydée en $\gamma$-$Fe_2O_3$. La première étape, c'est-à-dire la déshydratation-réduction en magnétite, présente un intérêt particulier en chimie du solide, car les conditions de température et de pression (en vapeur d'eau notamment) sont telles qu'il est possible, à volonté, d'étudier isolément la déshydratation et la réduction ou, au contraire, d'obtenir un certain couplage entre les deux réactions. Or, on sait l'intérêt que les chimistes du solide portent aux phénomènes de couplage, phénomènes qui n'ont reçu, jusqu'à présent, que des explications très partielles. Ce manque de connaissances est d'autant plus regrettable que l'on a l'impression que ces effets de couplage pourraient constituer des moyens puissants pour un meilleur contrôle des réactions des solides, notamment lorsqu'il s'agit, comme dans le cas du $\gamma$-$Fe_2O_3$, d'obtenir un produit ayant un ensemble de propriétés (composition, forme des cristaux et texture, propriétés magnétiques) complexe et difficile à ajuster.

La goethite utilisée était une goethite industrielle « Bayer 910 » préparée par précipitation du sulfate ferrique en milieu acide. Cette goethite est constituée de cristaux aciculaires (longueur 0,5 $\mu$, diamètre 0,05 $\mu$ environ); sa surface spécifique est de $22 \pm 3\ m^2.g^{-1}$.

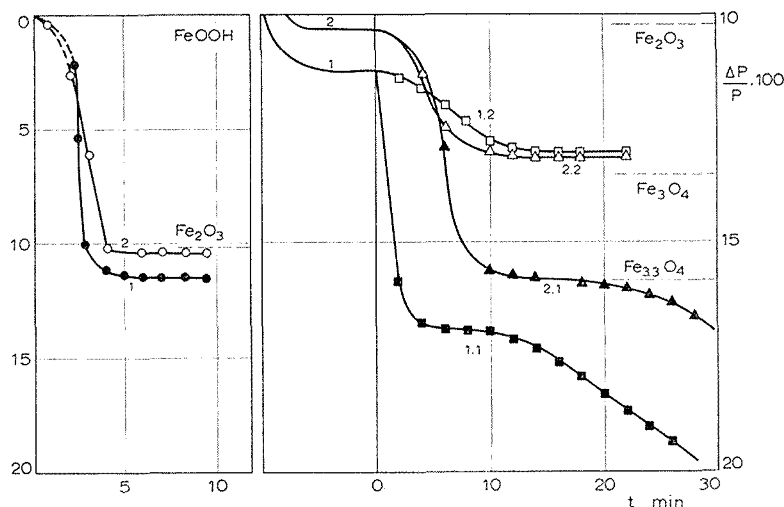
Les mesures cinétiques de déshydratation et de réduction ont été faites à l'aide d'une thermo-balance « Setaram » MTB 10-8. L'originalité du montage résidait dans la possibilité de maintenir à l'intérieur du tube-réacteur une pression de vapeur d'eau constante dans le gaz inerte (argon) ou l'hydrogène. Ce résultat était obtenu grâce à une circulation du gaz à travers un saturateur. Pour les expériences rapportées dans la présente Note, le saturateur était maintenu à 55°C; la pression de vapeur d'eau correspondante était de 112 Torr.

La figure présente le résultat d'expériences dans lesquelles on a couplé, de diverses manières possibles, un stade de déshydratation à 340°C, soit sous vide (courbe 1), soit sous une pression de vapeur d'eau de 112 Torr dans l'argon (courbe 2), avec un stade de réduction par l'hydrogène à 290°C également conduit soit sous hydrogène sec (courbes 1.1 et 2.1), soit en présence d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau à cette même pression (courbes 1.2 et 2.2).

En ce qui concerne le stade de déshydratation, les mesures gravimétriques indiquent une perte de poids beaucoup plus faible en présence d'eau que dans le vide. Dans le produit déshydraté sous vide, on ne décèle, par diffraction aux rayons X, que les raies de l'hématite. Après la déshydratation sous vapeur d'eau, des raies de la goethite restent

présentes à côté de celles de l'hématite. Bien que, thermodynamiquement, la goethite ne soit pas stable à 340°C en présence d'une pression de vapeur d'eau de 112 Torr ([1]) la déshydratation n'est donc pas complète. Il est impossible, au stade actuel, de savoir si l'excès de poids constaté après déshydratation sous vapeur d'eau est dû uniquement à une conversion incomplète, ou si de l'eau adsorbée sur l'hématique est également présente.

Une différence importante apparaît dans la texture des échantillons déshydratés sous vide ou sous vapeur d'eau. La surface spécifique, dans le premier cas, est de 75 $m^2.g^{-1}$, et, dans le deuxième cas, de 37 $m^2.g^{-1}$. Les volumes poreux, mesurés par la méthode de




Isothermes de déshydratation et de réduction de la goethite.

Déshydratation : 1 : sous vide;
2 : $P_{H_2O}$ = 112 Torr.

Réduction : 1.1 et 2.1 : hydrogène sec;
1.2 et 2.2 : $H_2$-$H_2O$.

M. M. Dubinin ([2]) sont respectivement, de $1,78.10^{-2}$ et $1,82.10^{-3}$ $cm^3.g^{-1}$. La méthode de R. Sh. Mikhail, S. Brunauer et E. E. Bodor ([3]) indique que les très petits pores sont pratiquement absents dans l'échantillon déshydraté sous vapeur d'eau, tandis que l'échantillon déshydraté sous vide contient des pores, vraisemblablement en fente, de largeur 6 à 10 Å principalement, et 20 Å pour une partie faible de la porosité.

En ce qui concerne la réduction par l'hydrogène sec (courbes 1.1 et 2.1) on constate que, après un palier de réduction correspondant approximativement à la composition $Fe_{3,3}O_4$, la réduction se poursuit jusqu'au fer. La différence d'allure du début des courbes immédiatement après l'introduction de l'hydrogène s'explique sans doute par le temps nécessaire à l'élimination de l'eau, laquelle inhibe la réduction [([4]), ([5])] dans le cas des échantillons déshydratés en présence de vapeur d'eau.

Dans la réduction par l'hydrogène humide (courbes 1.2 et 2.2), on remarque que les phénomènes se caractérisent par une courbe sigmoïde (type de courbe très fréquemment obtenue dans les réductions d'un oxyde en un oxyde inférieur).

Il reste à discuter les effets de couplage qui semblent se manifester. On remarquera tout d'abord que les pertes de poids, en fin de réduction, sont pratiquement identiques pour les échantillons déshydratés sous vide ou en présence de vapeur d'eau. Mais le spectre de diffraction X est différent. On décèle des raies de la goethite dans l'échantillon lorsque la déshydratation a eu lieu sous vapeur d'eau, alors que seules les raies de la magnétite sont présentes dans l'échantillon réduit obtenu après déshydratation sous vide. Ce fait est surprenant, puisque la composition chimique est la même (gravimétrie). Ceci pourrait être attribué à la cristallinité différente des phases obtenues (les parties de structure semblable à la goethite étant totalement amorphes aux rayons X dans l'échantillon ayant subi la déshydratation sous vide) ou a une répartition différente d'OH résiduels entre les deux phases possibles (goethite ou spinelle $Fe_3O_4$ contenant des OH).

Un autre effet de couplage très net se marque dans le fait que la position des paliers des diverses courbes (1.2 et 2.2 d'une part, 2.1, d'autre part et enfin 1.1) est différente. Les deux premiers paliers correspondent à une composition légèrement plus pauvre en fer que $Fe_3O_4$, composition que nous symboliserons par $Fe_{3-\varepsilon}O_4$. Le palier de la courbe 2.1 correspond à $Fe_{3,3}O_4$, celui de la courbe 1.1 à $Fe_{3,5}O_4$.

L'étude de la déshydratation-réduction de la goethite fait donc apparaître des effets de couplage très importants, en ce sens que le déroulement de la première réaction influence considérablement la seconde. L'effet de la pression de vapeur d'eau lors de la déshydratation sur la texture du produit déshydraté est considérable. On pourrait expliquer le couplage par l'influence de la texture sur la réduction, influence qui se manifesterait directement ou par suite d'une plus ou moins grande absorbabilité de l'eau sur les parois des petits pores comparés au reste de la surface. On peut aussi supposer que les différences de texture traduisent, en fait, des différences de structure (notamment par suite de la présence de OH jouant le rôle d'impuretés dans l'hématite, ou de défauts d'empilement, ou de réarrangements plus ou moins incomplets des structures en structures spinelles avec résidus de structure de type goethite) et que les effets observés sont liés directement à ces structures.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) D. Langmuir, *Amer. J. Sc.*, 271, 1971, p. 147.
(2) M. M. Dubinin, *J. Colloid Interf. Sc.*, 23, 1967, p. 487.
(3) R. Sh. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, *J. Colloid Interf. Sc.*, 26, 1968, p. 45.
(4) W. M. McKewan, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 218, 1960, p. 2.
(5) J. J. Jurinak, *J. Colloid Interf. Sc.*, 79, 1968, p. 477.

*Laboratoire de Chimie du Solide et de Catalyse,*
*1, place Croix-du-Sud,*
*1348 Louvain-La-Neuve,*
*Belgique.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination par calorimétrie de dissolution du taux de cristallinité de mélanges mécaniques verre-cristal.* Note (*) de M. **Patrice Temple** et M. **Jerzy Zarzycki**, transmise par M. Ivan Peychès.

La détermination du taux de cristallinité de mélanges mécaniques verre-cristal de disilicate de lithium est étudiée par une méthode calorimétrique de dissolution dans l'acide fluorhydrique. Le taux de cristallinité des mélanges verre-cristal est relié aux enthalpies de cristallisation de ces mélanges, et comparé aux résultats que l'on peut obtenir par une analyse quantitative par diffraction X.

Les propriétés mécaniques des vitrocéramiques dépendent étroitement de la nature et de la quantité de la phase cristalline contenue dans la matrice vitreuse. Pour caractériser ces matériaux, la détermination du taux de cristallinité constitue un problème essentiel et souvent délicat.

Le présent travail expose une nouvelle méthode de détermination de la cristallinité basée sur la mesure des enthalpies de cristallisation de verres plus ou moins dévitrifiés; ces enthalpies de cristallisation sont obtenues par calorimétrie de dissolution dans l'acide fluorhydrique, en faisant la différence entre l'enthalpie de dissolution du verre dévitrifié et l'enthalpie de dissolution du cristal :

$$\Delta H_v = \Delta H_{\text{Diss verre}} - \Delta H_{\text{Diss cristal}}.$$

Les mesures d'enthalpie de dissolution ont été faites à l'aide d'un microcalorimètre Calvet utilisé en montage différentiel à la température ambiante [(1), (2)].

L'organe détecteur de l'appareil utilisé est un fluxmètre thermique, ou pile thermo-électrique, constitué de 140 thermocouples fer-constantan (3). Ce microcalorimètre a une constante de temps de 650 s.

La sensibilité extrême de l'ensemble microcalorimètre-galvanomètre-suiveur de spot est de 1,6 μW/mm à 1 m.

Le verre étudié a la composition du disilicate de lithium $2\,SiO_2LiO_2$ ; il cristallise aisément en volume sans adjonction de nucléant et constitue un matériau de base pour diverses vitrocéramiques (4). Il a été choisi pour cette étude en raison de la simplicité de son comportement.

Ce verre a été fondu en creuset de platine à partir de quartz et de carbonate de lithium pour analyse et affiné durant 2 h vers 1 350°C, avant coulée sur plaque refroidie. Les contraintes mécaniques ont été éliminées par un recuit de 7 h à la température de 400°C.

La température de transition vitreuse de ce verre de base est $T_G = 473°C$; elle a été déterminée par ATD pour une vitesse de montée en température de 10°C/mn; le pic de cristallisation se situe à 585°C et la fusion à 1 033°C.

Le disilicate cristallisé a été obtenu à partir du verre de base par un traitement de nucléation suivi d'un traitement de croissance à 650°C pendant 15 h. C'est à cet échantillon que l'on a arbitrairement attribué un taux de cristallinité de 100 %.

Le verre de base et le cristal ont ensuite été réduits en poudre fine dans un broyeur à boulets (granulométrie < 50 μ).

Les échantillons ayant des taux de cristallinité variant de 0 à 100 % ont été obtenus en mélangeant en proportion convenable les poudres de disilicate de lithium amorphe et cristallisé.

Le taux de cristallinité ainsi déterminé est le pourcentage pondéral.

Les prises d'essais, faites sur des échantillons de poudre conservés sous vide, sont de 10 à 25 mg; elles n'ont pu être déterminées qu'à 0,1 mg près (précision de la balance).

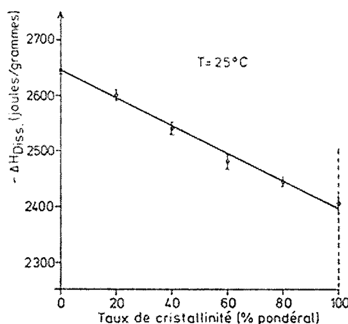



Fig. 1

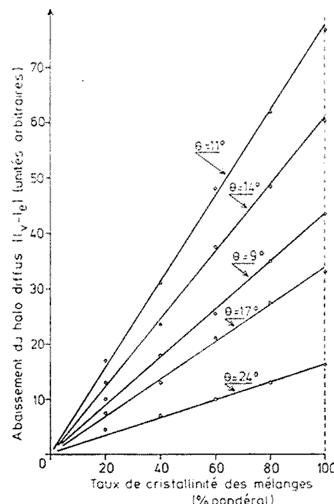



Fig. 2

Fig. 1. — Enthalpie de dissolution de $2\,SiO_2Li_2O$ dans HF à 10 %, en fonction du taux de cristallinité de mélanges verre-cristal.

Fig. 2. — Abaissement du halo diffus en fonction du taux de cristallinité de mélanges verre-cristal, pour diverses valeurs de θ.

Pour chaque dissolution, on a utilisé dans chaque cellule, 10 cm³ d'une solution d'acide fluorhydrique à la concentration de 10 % (% pondéral), et on a réalisé après chaque expérience un étalonnage en surface reproduisant la cinétique de la dissolution, bien que l'on ait par ailleurs contrôlé la linéarité du calorimètre ([5]).

Enfin, on peut noter que la dissolution s'effectuant en 5 à 10 mn environ, la durée totale d'une expérience de dissolution et de son étalonnage, compte tenu de la constante de temps du calorimètre, était à peu près de 4 h; le temps de stabilisation, après l'introduction des cellules dans le calorimètre, est du même ordre de grandeur.

Résultats. — Les enthalpies de dissolution des mélanges de poudre à taux de cristallinité croissant ont été mesurées à la température de 25°C. Les valeurs trouvées sont comprises entre −2 645 j/g pour le verre et −2 395 j/g pour le cristal.

Cette dernière valeur peut être rapprochée des données de Takahashi et Yoshio ([6]) qui rapportent pour le disilicate de lithium une enthalpie de dissolution de −2 392 j/g à la température de 25°C et pour une solution à 5 % d'acide fluorhydrique (*fig.* 1).

Les enthalpies de cristallisation que l'on détermine en faisant la différence entre les enthalpies de dissolution des échantillons et celle du cristal, varient linéairement en fonc-

tion du taux de cristallinité des mélanges étudiés; elles prennent des valeurs de $\Delta H_v = -250$ j/g à 0, pour le disilicate de lithium, lorsque le taux de cristallinité passe de 0 à 100 %.

La précision des mesures d'enthalpie de dissolution est de 1 %, et il est nécessaire, comme c'est souvent le cas en microcalorimétrie, malgré la longueur des expériences, de faire la moyenne sur plusieurs manipulations.

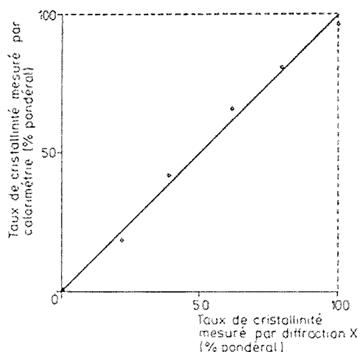



Fig. 3. — Taux de cristallinité mesuré par la méthode calorimétrique en fonction du taux de cristallinité mesuré par la méthode de diffraction X.

Ces mesures montrent que l'enthalpie de cristallisation d'un échantillon partiellement dévitrifié est directement reliée au taux de cristallinité $\tau$ qui s'exprime par la relation

$$\tau = 100 \frac{\Delta H_v - \Delta H_e}{\Delta H_v},$$

où $\Delta H_e$ et $\Delta H_v$ désignent respectivement l'enthalpie de cristallisation d'un échantillon dévitrifié et l'enthalpie de cristallisation du verre.

Soit encore en introduisant les chaleurs de dissolution avec les indices *v*, *e* et *c*, pour désigner le verre, l'échantillon ou le cristal,

$$\tau = 100 \frac{Q_v - Q_e}{Q_v - Q_c}.$$

Mesures par diffraction X. — Sur la même série d'échantillons, ont été réalisées des mesures du taux de cristallinité à l'aide d'une méthode quantitative de diffraction X, basée sur la décroissance du halo diffus caractéristique de la phase vitreuse [7].

Si l'on désigne par $I_v$ et $I_e$ les hauteurs du halo diffus, mesurées en unités arbitraires à un angle de Bragg $\theta$ fixe, pour le verre et pour un échantillon partiellement dévitrifié, l'abaissement du halo diffus est $I_v - I_e$.

Cet abaissement varie linéairement en fonction du taux de cristallinité des mélanges considérés (*fig.* 2).

Le taux de cristallinité $\tau$ que l'on peut calculer à partir de ces hauteurs, en introduisant la hauteur $I_c$ du fond continu de l'échantillon totalement cristallisé, toujours au même angle $\theta$, est donné par la relation :

$$\tau = 100 \frac{I_v - I_e}{I_v - I_c}.$$

On a constaté aussi que la variation de $(I_v - I_e)$ en fonction de $\tau$, restait linéaire quel que soit l'angle $\theta$ de la mesure. Il est bien entendu préférable, pour minimiser les erreurs, de se placer aussi près que possible du maximum du halo de diffraction.

Ainsi, quel que soit l'angle $\theta$, la détermination de l'abaissement du halo diffus permet une mesure de la cristallinité d'un échantillon dans les mêmes conditions que la méthode calorimétrique.

Comparaison des deux méthodes. — La méthode calorimétrique exposée a été testée par rapport à la méthode de diffraction X, en portant sur un même graphique les valeurs du taux de cristallinité déterminées par calorimétrie en fonction des valeurs obtenues sur les mêmes échantillons par diffraction X (*fig.* 3).

Les points du graphique obtenus ne s'écartent pas plus de 3 % en moyenne de la droite de pente 1.

Ces derniers résultats permettent de conclure que la calorimétrie de dissolution est un moyen supplémentaire pour caractériser les matériaux présentant un taux de cristallinité variable.

Cette méthode semble cependant limitée aux systèmes dans lesquels il n'y a qu'une seule phase qui cristallise et pour lesquels les variations de composition, s'il y en a, restent faibles.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
(2) J. Lallement, *Thèse*, Orléans, 1973.
(3) C. Guillemet, M. Houdion et P. Acloque, *Physics and Chemistry of Glasses*, 6-1-11, 1965.
(4) K. Matusita et M. Tashiro, *Non-Crystal. Solids*, 11, 1973, p. 471-484.
(5) R. Joly et G. Perachon, *Journées de Calorimétrie et ATD*, Rennes, 1974.
(6) K. Takahashi et T. Yoshio, *Yogyo-KyoKaiShi*, 78-1, 1970.
(7) S. Ohlberg et D. Strickler, Glass Research Center.

*Laboratoire de Sciences des Matériaux,*
*Laboratoire des Verres du C. N. R. S.,*
*Université de Montpellier II,*
34060 *Montpellier Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Obtention d'oscillations chimiques rapides à partir de la réaction de Belousov-Zhabotinsky.* Note (*) de MM. **Jean Dayantis** et **Jean Sturm**, présentée par M. Georges Champetier.

En modifiant convenablement la composition du milieu réactionnel dans la réaction de Belousov-Zhabotinsky, nous avons obtenu des oscillations chimiques de l'ordre du dixième de seconde. Cette accélération a été obtenue en élevant la température, en augmentant la concentration en bromate de potassium et en ferroïne et en opérant avec une concentration optimale en acide sulfurique.

Depuis la découverte en 1921 par Bray ([1]) de la première réaction chimique oscillante, les études aussi bien expérimentales que théoriques sur ces réactions ont été nombreuses, surtout durant la dernière décennie ([2]).

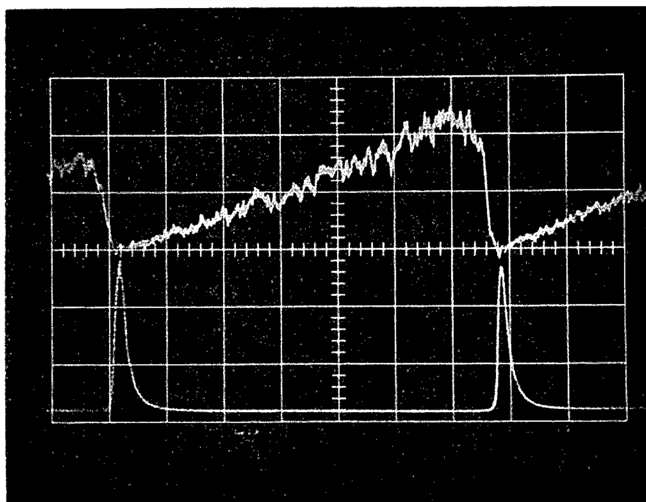


Fig. 1. — Oscillations chimiques enregistrées simultanément dans le bleu (trace du bas) et dans le rouge (trace du haut), 5 mn après le début des oscillations, en utilisant la solution A. Vitesse de balayage : 2 s/cm, Amplitude : 2 V/cm pour un signal maximal de 5 V. L'axe des intensités (transmission lumineuse) est dirigé vers le haut. Température de la solution : 50°C.

Dans cette Note nous voudrions montrer comment on peut obtenir des oscillations chimiques rapides à partir de la réaction de Belousov-Zhabotinsky ([3]) (ou B.-Zh.). En effet, à notre connaissance, les oscillations étudiées à ce jour ont présenté des périodes variant entre plusieurs secondes et quelques minutes ([5]). Or, en modifiant convenablement la concentration des espèces chimiques dans la réaction de B.-Zh., la ferroïne servant à la fois de catalyseur et d'indicateur, nous avons obtenu des oscillations ayant une période proche de 0,1 s. Nous ne prétendons nullement avoir atteint la limite inférieure pour la période des oscillations que l'on peut obtenir à partir de la réaction de B.-Zh.,

mais nous avons ainsi augmenté le domaine des périodes d'oscillation d'un ordre de grandeur.

MATÉRIAUX ET MÉTHODES. — Nous avons utilisé du bromate de potassium « Merck pour analyse », de l'acide malonique « Prolabo », de l'acide sulfurique « Normapur Prolabo » de densité 1,83 et une solution de ferroïne au quarantième molaire « Merck ». Pour nos expériences nous avons utilisé une solution A, 1 M en acide malonique et 0,35 M en $KBrO_3$

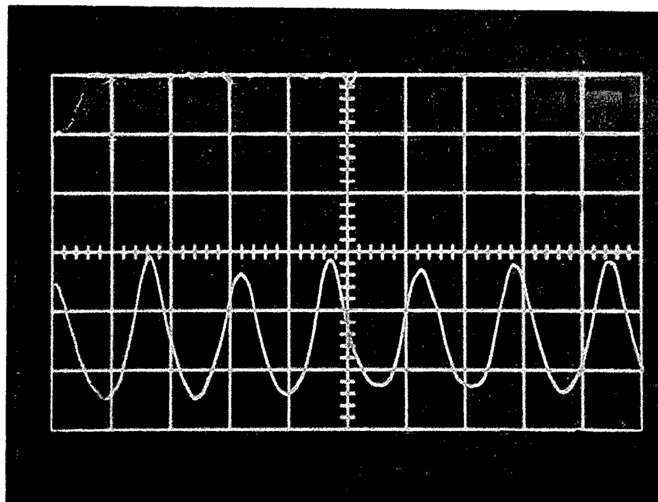


Fig. 2. — Oscillations chimiques enregistrées dans le bleu, 20 s après le début des oscillations, en utilisant la solution B. Vitesse de balayage : 0,1 s/cm. Amplitude : 1 V/cm pour un signal total de 5 V. L'axe des intensités est dirigé vers le haut. Température de la solution : 58°C.

et une solution B, 1 M en acide malonique et 0,50 M en $KBrO_3$ ; à ces solutions nous avons ajouté successivement des quantités variables d'acide sulfurique pur, puis de ferroïne. Qualitativement, il ressort de nos expériences que l'effet des différents constituants sur la fréquence des oscillations est le suivant : la fréquence augmente avec la concentration en bromate de potassium et en ferroïne; elle augmente aussi, comme on s'y attendait, avec la température; il y a un optimum pour la concentration en acide sulfurique, situé aux environs de 5,5 N. Enfin, dans le domaine des fortes concentrations, la concentration en acide malonique semble peu influer. Ainsi, dans des conditions expérimentales identiques par ailleurs, nous avons obtenu des oscillations de fréquence voisine pour des concentrations 1 et 4 M en acide malonique.

Les oscillations chimiques ont été suivies au moyen d'un spectrophotomètre rapide permettant une détection simultanée dans le rouge et dans le bleu et donnant la possibilité supplémentaire, par soustraction des deux signaux, d'éliminer l'effet des bulles de $CO_2$ si cela s'avérait nécessaire, la réaction étant presque effervescente pour les concentrations utilisées : une source (lampe à iode de 150 W) génère un faisceau de lumière blanche; après passage dans la cellule de réaction, le faisceau est divisé au moyen d'une lame en verre faisant un angle de 45° avec l'axe optique. Un premier photomultiplicateur reçoit l'un des faisceau après avoir traversé un filtre bleu ($\lambda < 450$ nm) et un deuxième photo-

multiplicateur reçoit l'autre faisceau après avoir traversé un filtre rouge ($\lambda > 600$ nm). Les deux signaux sont enregistrés simultanément sur un oscilloscope à mémoire « Tektronix » 549 muni d'un tiroir type CA.

La solution était placée dans une cellule cylindrique en « pyrex » à double paroi de 3 cm de diamètre interne, permettant une thermorégulation par circulation d'eau. Une agitation était nécessaire, car les oscillations s'estompent et disparaissent assez rapidement dans une solution au repos.

Après constitution du mélange les oscillations apparaissent brusquement après une période de latence généralement comprise entre 3 et 10 mn. La période s'allonge alors rapidement en raison de la variation de la composition du milieu réactionnel.

Nous avons effectué plusieurs séries d'expériences en utilisant les solutions A ou B et en thermorégulant à 40, 45 et 50°C. En raison cependant de la violence de la réaction il nous a été impossible de maintenir la température constante jusqu'à l'apparition des oscillations et ceci malgré une circulation d'eau et une agitation rapides. A l'apparition des oscillations la température était toujours supérieure de 3 à 10°C à la température de thermorégulation, pour revenir lentement vers celle-ci par suite du ralentissement de la réaction. Le temps de latence est déterminé par la température et la composition du mélange. Sa durée différencie les oscillations rapides des oscillations plus lentes, pour lesquelles le temps de latence est plus court.

Sur la figure 1 nous montrons les oscillations enregistrées dans le bleu et dans le rouge, 5 mn après le début des oscillations. On peut constater que la forme des oscillations varie considérablement en fonction de la longueur d'onde. Une étude en fonction de la longueur d'onde peut donc fournir des renseignements utiles sur la cinétique de la réaction.

Sur la figure 2 nous montrons les oscillations environ 20 s après leur apparition dans une solution contenant 20 ml de solution B, 3 ml d'acide sulfurique et 2 ml de ferroïne, la température étant alors de 58°C. La période est de 0,15 s, la période initiale des oscillations étant de 0,12 s. Ce sont les oscillations les plus rapides que nous ayons obtenues. Il est probable qu'en utilisant une solution saturée en $KBrO_3$ à la température de thermorégulation maximale, en ajustant au mieux la concentration en $H_2SO_4$ et en augmentant encore la concentration en ferroïne, l'on doive obtenir des oscillations de période initiale inférieure au dixième de seconde. Il nous paraît cependant improbable que l'on puisse encore diminuer la période d'un ordre de grandeur, car au-dessus de 60°C il y a décomposition thermique du $KBrO_3$; par ailleurs, nous avons utilisé une concentration en $KBrO_3$ relativement proche de la concentration de saturation à 50°C et nous avons opéré près de la valeur optimale de la concentration en $H_2SO_4$; enfin, l'influence de la concentration en acide malonique sur la fréquence des oscillations semble secondaire. Reste la possibilité d'augmenter encore la concentration en ferroïne, voie que nous n'avons pas explorée.

Un autre point d'interrogation est de savoir s'il est possible de prolonger le domaine d'application de l'horloge thermodynamique construite par A. Pacault et coll. [4] de façon à obtenir un oscillateur chimique au dixième de seconde ou au-dessous.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) W. C. Bray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1262.

(2) *Voir* par exemple la revue de G. Nicolis et J. Portnow, *Chemical Reviews*, 73, 1973, p. 365.

([3]) A. M. Zhabotinsky, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 157, 1964, p. 392.

([4]) A. Pacault, P. de Kepper et P. Hanusse, *Le Courrier du C. N.R. S.*, n° 14, octobre 1974.

([5]) Cependant, on a récemment attiré notre attention sur le fait que V. A. Vavilin, A. M. Zhabotinsky et A. N. Zaikin déclarent avoir obtenu des oscillations de période allant de 0,3 à 1 000 s. (dans *Biological and Biochemical Oscillations*, B. Chance et coll. Ed., Academic Press, N. Y., 1973). Outre que nous obtenons ici des oscillations de fréquence trois fois supérieure, il existe des divergences entre notre travail et celui de Vavilin et coll., en rapport en particulier avec l'effet du catalyseur sur la fréquence des oscillations (ions cérium dans le travail de Vavilin et coll., ferroïne dans notre travail).

*Centre de Recherches sur les macromolécules,*
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CATALYSE. — *Modèle cinétique d'hydrogénolyse des paraffines sur métaux.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Boitiaux**, **Germain Martino** et **Roger Montarnal**, transmise par M. Paul Laffitte.

Un type d'expression cinétique est proposé pour interpréter les influences parfois très complexes des pressions partielles des réactifs, sur la vitesse d'hydrogénolyse. Ce type d'expression s'appuie sur les mécanismes généralement admis, mais en faisant intervenir explicitement les formes chimisorbées.

L'étude de la cinétique d'hydrogénolyse des paraffines sur métaux a fait l'objet de nombreux travaux. Certains caractères de cette cinétique ont déjà pu être dégagés. Ainsi, l'existence d'un ordre négatif par rapport à l'hydrogène et d'un ordre un par rapport à l'hydrocarbure, a été établie pour les conditions expérimentales utilisées, par Sinfelt en particulier, dans l'hydrogénolyse de l'éthane ([1]). Ces résultats ont été interprétés ([1]) par l'intervention : — 1° d'une étape de chimisorption *dissociative* de la paraffine, impliquant une abstraction d'hydrogène, — 2° d'une étape de rupture de la chaîne carbonée du complexe chimisorbé. — 3° d'une étape de désorption des produits résultant de cette rupture. Dans l'équilibre de chimisorption dissociative, l'hydrogène chimisorbé issu de la molécule gazeuse $H_2$, fait régresser la chimisorption. C'est ce qui introduit l'ordre négatif par rapport à $H_2$. Dans les étapes suivantes, par contre, l'hydrogène chimisorbé peut intervenir comme réactif avec un ordre positif en phase adsorbée.

Cependant, l'accumulation des résultats expérimentaux montre aujourd'hui que les phénomènes peuvent être plus complexes. Ainsi :

— dans l'hydrogénolyse de l'éthane ou du propane sur nickel, on a observé l'existence d'un ordre négatif par rapport à $H_2$, à basse température, (198°C), mais l'apparition d'un ordre voisin de 0 à température plus élevée (270°C) ([2]).

— dans l'hydrogénolyse de diverses paraffines (éthane, propane, pentane, hexane, heptane), la vitesse varie de façon complexe avec la pression d'hydrogène, montrant la possibilité d'existence d'ordre apparent positif ou de courbes à maximum sur nickel [([3]), ([4])] ou sur platine ([5]).

— dans l'hydrogénolyse sur nickel de l'éthylcyclohexane, étudiée en fonction de la pression d'hydrocarbure, la vitesse d'hydrogénolyse croît d'abord avec cette pression, passe par un maximum, puis décroît ([6]),

— Dans l'hydrogénolyse du *n*.hexane sur iridium à 250°C, un maximum de vitesse peut également se manifester en fonction de la pression partielle d'hydrogène ou de l'hydrocarbure ([7]).

Or ces évolutions complexes n'ont pas reçu, à ce jour, d'interprétation cinétique générale. Nous proposons ici une expression cinétique qui rend compte de ces faits expérimentaux. En raison de la complexité des phénomènes, nous nous limiterons dans cette publication, à l'étude cinétique initiale, plus facile à exploiter.

Nous utiliserons les hypothèses admises sur le mécanisme de l'hydrogénolyse, mais en faisant intervenir *explicitement* les formes chimisorbées. On envisage ici le cas où l'étape limitative est celle de rupture des formes chimisorbées. Le cas où la désorption est limi-

tative sera traité ultérieurement. Le schéma général est alors celui de la figure 1. L'expression cinétique s'obtient en écrivant les relations à l'équilibre, c'est-à-dire, pour des chimisoptions dissociatives :

$$k_{ap} \mathrm{P} \sigma_{\mathrm{V}}^{2} = k'_{dp} \sigma_{\mathrm{P}_1} \sigma_{\mathrm{H}} ; \qquad b_p = \frac{k_{ap}}{k_{dp}},$$

$$k_i \sigma_{\mathrm{P}i} \sigma_{\mathrm{V}} = k'_i \sigma_{\mathrm{P}(i+1)} \sigma_{\mathrm{H}} ; \qquad \mathrm{K}_i = \frac{k_i}{k'_i},$$

$$k_{ah} \mathrm{H} \sigma_{\mathrm{V}}^{2} = k_{dh} \sigma_{\mathrm{H}}^{2} ; \qquad b_h = \frac{k_{ah}}{k_{dh}},$$

avec

$$\sigma_{\mathrm{V}} + \sigma_{\mathrm{H}} + \Sigma \sigma_{\mathrm{P}i} = 1$$

P et H représentent les pressions partielles de paraffine et d'hydrogène; les autres notations sont classiques.

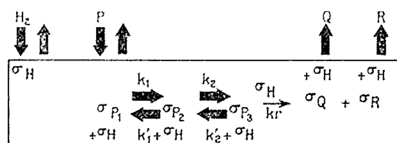



Fig. 1. — Hydrogénolyse d'une paraffine, en cinétique initiale, avec chimisorptions dissociatives et étape de rupture sur $\sigma_{\mathrm{P}_3}$. P, Q, R, paraffines en phase gazeuse; $\sigma_{\mathrm{P}_i}$, espèce déshydrogénée chimisorbée, après abstraction de $i$ atomes d'hydrogène (la chimisorption peut s'effectuer sur plusieurs atomes du métal)· ⟶ et ⟶ : constantes de vitesses, élevées ou faibles.

Du système des équations précédentes on déduit $\sigma_{\mathrm{V}}$, $\sigma_{\mathrm{P}_i}$ et $\sigma_{\mathrm{H}}$. Si l'on choisit une loi de rupture telle que

$$v = k_r \sigma_{\mathrm{P}_n} \sigma_{\mathrm{H}}, \tag{1}$$

il suffira de porter $\sigma_{\mathrm{P}_n}$ et $\sigma_{\mathrm{H}}$ dans (1) pour obtenir l'expression de vitesse. En faisant porter la rupture sur $\sigma_{\mathrm{P}_3}$ ($n = 3$) on obtient

$$v = k_r \frac{\mathrm{K}_1 \mathrm{K}_2 (b_p \mathrm{P}) (b_h \mathrm{H})^2}{[(b_h \mathrm{H})^2 + (b_h \mathrm{H})^{3/2} + b_p \mathrm{P} (b_h \mathrm{H} + \mathrm{K}_1 (b_h \mathrm{H})^{1/2} + \mathrm{K}_1 \mathrm{K}_2)]^2}. \tag{2}$$

L'expression proposée permet de rendre compte des faits expérimentaux publiés à ce jour :

1. Influence de la variable H, pour $\mathrm{P} = \mathrm{P}_0$ = constante. — Selon (2), la vitesse passe par un maximum d'abscisse $\mathrm{H}_{\mathrm{M}}$.

Pour $\mathrm{H} \gg \mathrm{H}_{\mathrm{M}}$, l'ordre apparent est égal à $(-2)$, ce qui correspond à l'observation expérimentale courante avec $C_2H_6$, sur des métaux tels que le platine, l'iridium et le rhodium ([1]).

Mais le calcul montre aisément que selon (2), l'abscisse $\mathrm{H}_{\mathrm{M}}$ doit augmenter avec la valeur du terme : $(b_p . \mathrm{K}_1 . \mathrm{K}_2 . \mathrm{P}_0)$, où $(b_p . \mathrm{K}_1 . \mathrm{K}_2)$ est un produit de constantes thermodynamiques caractérisant la chimisorption de $\sigma_{\mathrm{P}_3}$. Autrement dit, plus ce produit est élevé,

et plus la pression $P_0$ est élevée, plus la pression d'hydrogène devra être élevée pour exercer une influence négative. Or, sur la base des connaissances actuelles, on peut s'attendre à ce que $(b_p . K_1 . K_2)$ augmente : en passant de l'éthane à une *n*.paraffine plus longue ou à un alkylcyclohexane et en passant des métaux tels que l'iridium et le platine à des métaux tels que le nickel et le cobalt ([8]). Cette évolution est schématisée dans la figure illustrtive 2.

Les conditions de principe de la figure 2 sont effectivement celles pour lesquelles on peut observer des ordres positifs par rapport à $H_2$ et des évolutions de $H_M$ dans le sens prévu [([2])-([7])]. Plus généralement la formule (2) rend compte de l'évolution complexe $v = f(H)$.

2. Influence de la variable P; pour $H = H_0$ = constante. — Selon (2), la vitesse passe par un maximum d'abscisse $P_M$.

Pour $P \ll P_M$, l'ordre apparent est égal à (+1), ce qui correspond à l'observation expérimentale courante avec $C_2H_6$ sur des métaux tels que le platine, l'iridium et le rhodium ([1]).

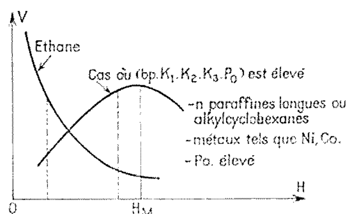



Fig. 2. — Formes possibles de la variation de vitesse d'hydrogénolyse en fonction de la pression d'hydrogène, pour $P = P_0$ = constante.

Mais le calcul montre aisément que selon (2), l'abscisse $P_M$ doit diminuer si $H_0$ diminue et si $(b_p, K_1, K_2)$ augmente. Ceci n'est d'ailleurs qu'une autre traduction des phénomènes observés avec la variable H.

On vérifie également que les ordres apparents négatifs par rapport à P, s'observent avec des *n*.paraffines longues ou des alkyl-cyclohexanes et des valeurs assez faibles de $H_0$ [([6]), ([7])].

3. Influence de la température. — Toutes choses égales par ailleurs, l'expérience montre que l'augmentation de température peut faire passer d'un ordre négatif par rapport à $H_2$, à un ordre positif ou du moins à une courbe à maximum [([2]), ([3]), ([4]), ([7])]. Cette évolution est compatible avec l'expression (2), dans laquelle elle implique que les constantes $K_1$, $K_2$ augmentent avec la température. Ce sens de variation est cohérent avec le fait que ces constantes thermodynamiques sont relatives à une abstraction de H, donc à une sorte de déshydrogénation.

*En conclusion*, l'expression cinétique proposée rend compte des résultats expérimentaux publiés. Pour une exploitation *quantitative* précise, il faut faire intervenir la possibilité de rupture de diverses formes chimisorbées : $\sigma_{P_2}$, $\sigma_{P_3}$, $\sigma_{P_4}$, etc. Par ailleurs, l'étape limitative peut être une étape de désorption de formes chimisorbées. Les modifications ainsi apportées à l'expression (2) ne changent d'ailleurs pas les propriétés essentielles cinétiques, qui sont caractéristiques de ce type de transformation.

(*) Séance du 14 avril 1975.

(1) J. H. Sinfelt et J. R. Anderson, *Advances in Catalysis*, 23, 1973.

(2) L. Guczi, B. S. Gudkov et P. Tetenyi, *J. of Catalysis*, 24, 1972, 187; L. Gusczi, A. Sarkany et P. Tetenyi, 5e *Congrès de Catalyse*, Miami, 1972, Papier 78.

(3) E. Kikuchi, Y. Morita et K. J. Yamamoto, *Bull. Jap. Pet. Inst.*, 11, 1969, p. 34.

(4) J. H. Sinfelt et W. F. Taylor, *Trans. Farad. Soc.*, 64, 1968, p. 3086.

(5) L. Leclercq, G. Leclercq et R. Maurel, *Séminaire soviétique-français de Kiev*, 1974.

(6) K. Kochloefl et V. Bazant, *J. of Catalysis*, 8, 1967, p. 250.

(7) J. P. Boitiaux, G. Martino, J. Cosyns et R. Montarnal (à paraître).

(8) R. Montarnal et G. Martino, *Séminaire soviétique-français de Kiev*, 1974.

*Institut français du Pétrole,*
1 *et* 4, *avenue de Bois Préau,*
92502 *Rueil-Malmaison.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Croissance et propriétés de films anodiques obtenus en bain phosphoborique sur le titane et les alliages titane-aluminium-vanadium* TA6 V *et titane aluminium-vanadium-étain type* TA6 V6 E2. Note (*) de MM. **Jean-Michel Tchillian**, **Gérard Jouve**, **Marc Aucouturier**, et **Paul Lacombe** présentée par M. Georges Chaudron.

Un certain nombre de résultats relatifs à la croissance de films anodiques minces, d'épaisseur inférieure à 200 nm, a été obtenu sur les alliages de titane TA6 V6 E2 et TA6 V, ainsi que sur le titane non allié. La cinétique de croissance de ces films a été obtenue par une méthode réflectométrique appuyée par des mesures ellipsométriques. Les propriétés de conduction électronique des films anodiques formés dans un bain phospho-borique ont été abordées en courant alternatif ou continu sur une structure sandwich du type métal-oxyde-or. L'ensemble des résultats suggère l'existence de deux stades distincts dans la croissance des films anodiques.

Nous décrirons un certain nombre de résultats obtenus sur la formation et les propriétés de films d'oxydation anodique formés sur le titane et quelques-uns de ses alliages TA6 V et TA6 V6 E2 recuits en phase $\alpha+\beta$. Les films anodiques sont obtenus par voie galvanostatique en milieu phosphoborique [1]. L'état de surface initial est réalisé par une finition

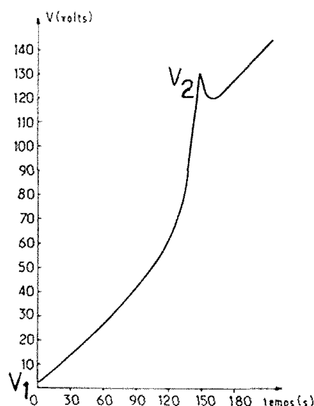



Fig. 1. — Caractéristique de montée en potentiel obtenue sur l'alliage TA6 V6 E2 à l'intensité de $12{,}5 . 10^{-3}$ A. Surface de l'échantillon égale à 8 cm².

mécanique, à savoir par polissage au papier abrasif sous kérosène, polissage à la poudre de diamant de 6 µm suivi d'une finition à l'aluminine de 0,05 µm.

I. Étude cinétique et structurale de la formation des films sur l'alliage Ti-6 % Al-6 % V-2 % Sn (TA6 V6 E2). — Nous avons adopté une intensité de courant de $12{,}5 . 10^{-3}$ A pour des échantillons de 8 cm² de surface, soit une densité de courant apparente de $1{,}5 . 10^{-3}$ A/cm², servant de référence pour les trois matériaux étudiés.

La cinétique de croissance des films anodiques a été déterminée *in situ* par une méthode réflectométrique à deux longueurs d'onde développée au laboratoire [2].

Ce travail a été soustendu par la détermination de l'indice $n^* = n - ik$ de la couche anodique et de l'indice $n_s^* = n_s - ik_s$ des substrats aux longueurs d'onde utilisées pour la

méthode réflectométrique. Cette partie de l'étude a été effectuée au laboratoire d'Optique de l'Université Paris VI par ellipsométrie et interférométrie de rayons X [franges de Kiessig (6)].

La figure 1 représente la variation du potentiel en fonction du temps, à densité de courante constante, pour l'alliage TA6 V6 E2. La présente Note concerne seulement la croissance du film formé entre les potentiels $V_1$ et $V_2$. Cet intervalle de potentiels correspond à la croissance monotone d'un film à teintes interférentielles (3).

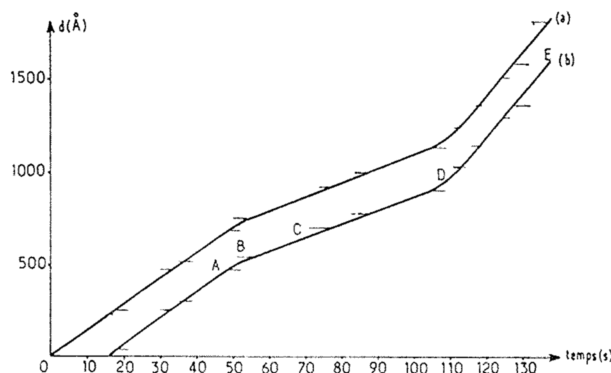



Fig. 2. — Cinétique de croissance optique du film anodique formé sur l'alliage TA6 V6 E2 sous $12{,}5.10^{-3}$ A.

La figure 2 *a* représente l'accroissement de l'*épaisseur optique* de la couche en considérant comme invariant l'indice $n^* = n - ik$. La cinétique de croissance apparaît comme non linéaire dans l'intervalle de potentiels $V_1$, $V_2$. La courbe 2 *b* représente la même cinétique, recalée cette fois par ellipsométrie et rayons X.

Nous avons vérifié les points suivants :

— entre 0 et B, l'indice du film anodique ne varie pas et les épaisseurs géométriques mesurées sont en accord avec celles des mesures réflectométriques.

— au-delà de C, il n'a pas été possible d'obtenir, tant par ellipsométrie que par interférométrie de rayons X, des mesures expérimentales vérifiant la validité de la courbe représentée sur la figure 2, en utilisant un modèle formé d'un seul film homogène. Ceci donne à penser que la transition CD correspond à une modification structurale du film anodique ou à une variation de l'indice du film.

II. Influence de la densité de courant. — Des mesures cinétiques ont été réalisées à diverses intensités de courant, soit 2,5, 50 et 120 mA. La figure 3 montre clairement, en dehors d'une élévation de la vitesse de croissance et de l'épaisseur maximale atteinte durant la première partie de la courbe (de 0 à B), une réduction du domaine de transition BD lorsque la densité de courant augmente.

III. Influence de la nature du matériau. — Le comportement cinétique des films formés sur les alliages TA6 V et TA6 V6 E2 est très voisin. Seule la « zone de transition » BD est plus réduite sur l'alliage TA6 V pour une même valeur de la densité de courant.

Par contre, pour le titane non allié, l'enregistrement réflectométrique ne fournit que peu de points caractéristiques à l'intensité de $12,5.10^{-3}$ A. L'épaisseur optique totale atteinte est nettement plus faible dans ces mêmes conditions que celle obtenue sur les alliages. Ce n'est qu'en augmentant la densité de courant d'un facteur 10, soit $120.10^{-3}$ A, que l'on retrouve une situation cinétique analogue à celle obtenue à $12,5.10^{-3}$ A sur les alliages.

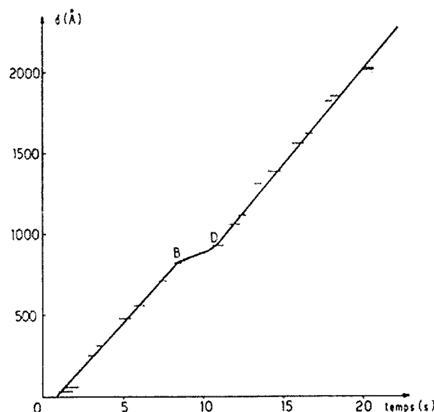



Fig. 3. — Cinétique de croissance optique du film anodique formé sur l'alliage TA6 V6 E2 sous $120.10^{-3}$ A.

IV. Identification des phases formées. — La figure 4 montre le diagramme de diffraction électronique en incidence rasante obtenu pour des épaisseurs de films inférieures à 800 Å. Ce diagramme n'a pu être attribué à l'un des oxydes dont la structure a été identifiée par d'autres auteurs à l'anatase ou au rutile [([4]), ([5]), ([6])]. L'étude structurale est poursuivie.

V. Propriétés de conduction des films anodiques. — Cette étude a été effectuée sur une structure métal-oxyde-or, par des mesures en courant alternatif (détermination des parties réelle et imaginaire de la capacité complexe entre 100 et 10 000 Hz) et en courant continu (tracé des caractéristiques tension-courant). Les résultats décrits ici ont trait à l'alliage TA6 V6 E2 oxydé sous $12,5.10^{-3}$ Å à différentes valeurs de potentiel atteintes (suivant la courbe de la figure 1).

1° Pour les films dont l'épaisseur est inférieure à celle atteinte au point B de la figure 2, on observe :

— une augmentation de l'angle de perte quand la fréquence diminue;

— une relation linéaire entre 1/C et l'épaisseur du film, avec une permittivité relative de 26;

— l'existence en courant continu d'une caractéristique courant-tension de la forme $\log I = a+b\,V$, quelles que soient les polarités imposées au système, $a$ et $b$ étant des constantes.

2° Lorsque l'épaisseur atteinte est supérieure à celle du point B de la figure 2, on observe que :

— les angles de perte deviennent importants (de 0,12 à 0,30) et augmentent avec la fréquence;

— le diagramme 1/C en fonction de l'épaisseur ne présente plus de signification simple;

— des phénomènes transitoires apparaissent en courant continu (constantes de temps de l'ordre de 10 mn) accompagnés d'une conductibilité apparente très faible.

Nous avons observé, à même valeur de la densité de courant de formation, un comportement analogue des films anodiques formés sur l'alliage TA6 V aussi bien en courant alternatif qu'en courant continu, avec deux domaines bien distincts de réponse, de part

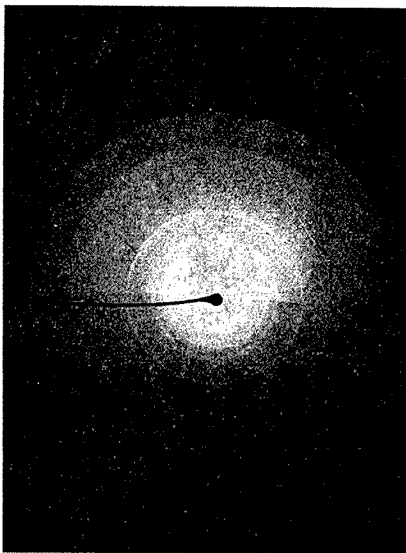


Fig. 4. — Diagramme de diffraction électronique obtenu en incidence rasante sur l'alliage TA6 V6 E2 (potentiel de formation atteint à intensité constante : 20 V) sous une tension d'accélération de 100 kV.

et d'autre d'une valeur critique d'épaisseur. Par contre, pour le titane pur, nous pouvons dire que déjà sur des films formés à 15 V à la même densité de courant, le comportement est identique à celui des alliages au-delà de l'épaisseur critique.

*En conclusion*, cette étude montre l'existence de deux stades distincts dans la croissance, *en conditions intentiostatiques*, des films anodiques, tant sur les alliages que sur le titane non allié. Seul le premier stade peut être attribué à la croissance d'un film cristallisé, homogène dans ses propriétés optiques comme électriques.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) A. Aladjem, M. Aucouturier et P. Lacombe, *J. Mat. Science*, 8, 1973, p. 787.

(2) G. Jouve, M. Aucouturier et P. Lacombe, *J. Nucl. Mater.*, 39, 1971, p. 339; G. Jouve, *Thèse d'État*, Orsay, 1972.

(3) F. Kover, *Thèse d'état*, Paris, 1967.

(4) E. Wainer, U. S. Patent n° 294 303 1, 1960.

(5) S. Hirota, H. Chiba, T. Tanaka et H. Noake, *Oyo Butsuri*, 26, 1957, p. 651-654.

(6) S. Fisheleva et P. Melnikov, *Tekh. Fak. Sverdlovsk*, 1969, p. 54-62.

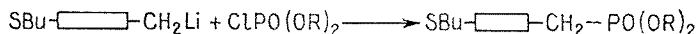
*Laboratoire de Métallurgie Physique*
*Université Paris-Sud*,
*associé au CNRS, n°* 177,
91405 *Orsay*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèses de polymères mono- et polyphosphonés.* Note (*) de MM. **Jean Brossas** et **Gilbert Clouet**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons synthétisé, par désactivation anionique à l'aide d'halogénophosphonates, une série de polymères mono, di- et polyphosphonés. Dans ce but, nous avons amorcé les polymères monofonctionnels par le butyl-lithium secondaire, les difonctionnels par le naphtalène-lithium et effectué la réaction de désactivation des extrémités « vivantes » par addition de monohalogénophosphonates. Les polymères polyphosphonés ont été réalisés par polymétallation des chaînes, suivie d'une désactivation des carbanions lithiés par des monohalogénophosphonates.

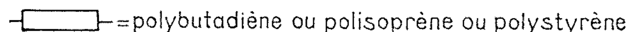
Les polymères contenant des atomes de phosphore ou d'oxyhalogénure de phosphore sont souvent obtenus par adjonction de charges à base de phosphates minéraux et organiques [(1), (2)]. Des réactions de polycondensation ont été réalisées entre des diols, des polyéthers aminés et des composés phosphorés [(3), (4)]. Dans ces composés, le phosphore est relié à la chaîne par des liaisons P–O–C ou P–N–C. D'autre part, des polycondensations anioniques ont été effectuées entre des extrémités « vivantes » d'un polystyrène α, ω-dicarbanioniques (5) et du tribromure de phosphore ce qui a pour effet d'incorporer des atomes de phosphore dans la chaîne polystyrénique. Un brevet de la « Phillips Petroleum Co. » (6) cite la réaction de polymères vivants sur des dihalogénophosphonates ou des dihalogénothiophosphonates. Dans ce brevet l'agent désactivant est additionné directement dans le mélange réactionnel, en conséquence le polymère est toujours en excès par rapport à l'agent désactivant et il s'ensuit obligatoirement une réaction de polycondensation dans la première phase d'addition, avec introduction d'atomes de phosphore dans la chaîne. Pour éviter de telles réactions de polycondensations nous avons utilisé un mode opératoire déjà préconisé dans une de nos publications antérieures (7). Le polymère vivant est additionné lentement sur une solution contenant l'agent désactivant en excès. Nous avons ainsi obtenu des polymères diéniques et vinyliques comportant des groupements phosphonés, à une ou aux deux extrémités de la chaîne.

Polymères mono- et diphosphonés. — Nous avons choisi la polymérisation par voie anionique en phase homogène pour préparer des polymères fonctionnels afin d'obtenir un indice de polydispersité voisin de l'unité. Les monomères suivants : le butadiène, l'isoprène et le styrène ont été amorcés par le naphtalène-lithium, le butyl-lithium secondaire. Ces polymères carbanioniques ont été désactivés par une série de dérivés monohalogénophosphonates du type : $ClPO(OMe)_2$, $ClPO(OEt)_2$, $ClPS(OMe)_2$, $ClPS(OEt)_2$, $Br-CH_2-CH_2-PO(OEt)_2$.



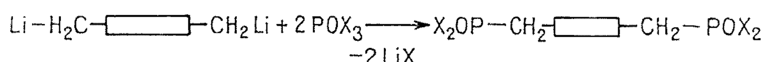




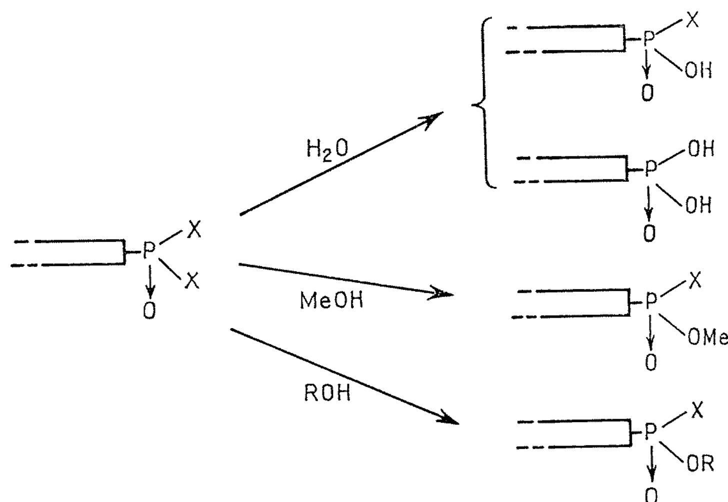


Nous avons également effectué la réaction de désactivation de polymères mono- et dicarbanioniques avec des polyhalogénophosphonates du type $POCl_3$, $PSCl_3$, $POBr_3$, $PSBr_3$. Pour éviter la réaction de polycondensation non souhaitée dans notre synthèse, nous avons conservé la même méthode de désactivation [(7), (8)] en utilisant un très grand excès d'agent désactivant par rapport aux sites carbanioniques.




Les polymères halogénophosphonés obtenus sont traités par différents réactifs : eau, méthanol, éthanol, et des groupements fonctionnels variés sont ainsi fixés aux extrémités du polymère :




Les polymères sont caractérisés par spectroscopie infrarouge, RMN et analyse quantitative. Dans le cas des polymères de bas poids moléculaires, par spectroscopie de RMN, nous retrouvons les valeurs caractéristiques des déplacements chimiques et des constantes de couplage correspondant aux différents groupements organophosphonés.

Polymères polyphosphonés. — La synthèse de polymères polyfonctionnels a également été effectuée, ce qui nous a permis de réaliser des polymères possédant des taux de phosphore relativement élevés. Différentes méthodes ont été utilisées; dans le cas des homopoly-*p*-chlorostyrènes et des copolymères séquencés polystyrène-poly-chlorostyrènes nous avons utilisé la méthode de réactivation anionique de Greber (9) et Rempp (10) par action du naphtalène-lithium sur les chlores du *p*-chlorostyrène. La présence de monomère chloré n'est cependant pas indispensable pour une polymétallation. Nous avons repris les techniques de métallation de Plate (11) pour le polystyrène et de Minoura (12) et Falk (13) pour les diènes. Par la méthode de Plate adaptée à notre réaction, nous avons

polymétallé des polystyrènes par le complexe butyl-lithium tétraméthyléthylène diamine (BuLi-TMEDA). Les centres actifs ont ensuite été désactivés par des monohalogénophosphonates, ce qui a donné une série de polystyrènes polyphosphonés; les groupements phosphonés sont répartis statistiquement en greffons le long du squelette.

| Masse de polystyrène | % de métallation | % de phosphore après désactivation |
|---|---|---|
| 20 000 | 46,6 | 6,8 |
| 2 000 | 29,4 | 4 |
| 4 000 | 39 | 5,04 |

Par les méthodes de Minoura et Falk nous avons réalisé une série de polyisoprènes polyphosphonés, avec des taux de modification supérieurs à 80 %.

*En conclusion*, les polymères ainsi synthétisés, possèdent une structure et une grandeur moléculaire parfaitement bien définies. Ils présentent des propriétés physiques intéressantes que nous étudions actuellement.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une action concertée de la délégation générale à la Recherche scientifique et Technique et l'université Louis-Pasteur de Strabourg.

M^me H. Lévy a apporté sa collaboration technique.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) J.-P. HAMILTON, *Modern Plastics*, 49 (10), 1972, p. 86.
(2) R. AEMISHANSLIN et N. BIGLER, *Textilveredlung*, 3 (9), 1968, p. 467.
(3) M. A. KASEM, H. R, RICHARDS et C. C. WALKER, *J. Appl. Polym. Sc.* 15, 1971, p. 2237.
(4) D. E. KVALNES et N. O. BRACE, US Pat. 2.691.566.
(5) P. REMPP, *J. Polymer. Sc.*, 58, 1962, p. 1363.
(6) H. L. HSIEH, US Pat. 3.147.313.
(7) J. BROSSAS, G. CLOUET, P. REMPP, H. LEVY et R. RUEFF, Brevet Fr. 73.41157.
(8) J. BROSSAS, C. P. PINAZZI, G. CLOUET et F. CLOUET, *Makromol. Chem.*, 170, 1973, p. 105.
(9) G. GREBER, *Makromol. Chem.*, 101, 1967, p. 104.
(10) A. DONDOS, P. REMPP, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4045.
(11) N. A. PLATE, M. A. JAMPALSKAYA, S. L. DAVYDOVA et V. A. KARGIN, *J. Polymer. Sc.*, *C*-22, 1969, p. 547.
(12) Y. MINOURA, K. SCHIINA et H. HARADA, *J. Polymer. Sc.*, *A*-1 (6), 1968, p. 559.
(13) J.-C. FALK, R. J. SCHLOTT et D. F. HOEG, *J. Macromol. Sc.* (*Chem.*), *A*-7 (8), 1973, p. 1647.

*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
*C. N. R. S.*,
6, *rue Boussingault*,
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse sous pression et structure cristalline du tellurite de cuivre* $CuTeO_3$. Note (*) de MM. **Jacques Moret**, **Gérard Demazeau**, **Étienne Phillipot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle phase cristalline de $CuTeO_3$ est obtenue à 550°C sous 60 kb. La structure cristalline a été déterminée. Le cristal est orthorhombique, groupe d'espace P *m c n* avec $a = 7{,}263\,(1)$; $b = 5{,}630\,(1)$; $c = 5{,}972\,(1)$ Å. La structure a été affinée jusqu'à une valeur R de 0,047.

Une étude générale du binaire $TeO_2$ -- CuO effectuée sous atmosphère d'argon a montré qu'il était possible d'isoler deux tellurites $CuTe_2O_5$ et $CuTeO_3$ dont les données radiocristallographiques ont alors été établies [(1), (2)]. L'étude structurale de $CuTeO_3$ effectuée ensuite sur l'un de nos monocristaux (3) a montré un arrangement caractérisé par des canaux. Bien que les atomes de Te IV dirigent leur doublet libre vers l'intérieur de ces canaux la valeur relative élevée du volume occupé par les anions plus la paire libre indique un taux d'occupation de la maille faible (4). On était donc en droit de penser que cette phase cristalline de $CuTeO_3$ est susceptible de transformation sous l'effet de compression. Une première synthèse effectuée en comprimant $CuTeO_3$ à 550°C sous 60 kb pendant 30 mn a permis d'obtenir un composé parfaitement cristallisé dont le diagramme de poudre était différent du tellurite de cuivre obtenu à la pression atmosphérique. Cette phase haute pression redonnait, sans aucun changement de poids de l'échantillon étudié, la phase basse pression par simple chauffage à 550°C sous atmosphère d'argon (4). Une étude plus détaillée des conditions de synthèse nous a alors permis de préparer des petits monocristaux permettant la détermination de la structure.

Le tableau I rassemble les données radiocristallographiques des deux variétés haute et basse pression de $CuTeO_3$ :

TABLEAU I

| | *a* | *b* | *c* | Z | Groupe d'espace |
|---|---|---|---|---|---|
| $CuTeO_3$ B. P....... | 7,604 (6) | 5,837 (4) | 12,705 (6) | 8 | P *m c n* |
| $CuTeO_3$ H. P...... | 7,263 (1) | 5,630 (1) | 5,972 (1) | 4 | P *m c n* |

On peut rapprocher les résultats que nous avons obtenus pour la phase cristalline $CuTeO_3$ haute pression de ceux publiés récemment pour les phases haute pression de $MnTeO_3$, $CoTeO_3$, $NiTeO_3$ (5) et penser à une isotypie probable pour l'ensemble de ces phases.

Le tableau II regroupe les intensités relatives, les distances interréticulaires et les indexations des raies les plus significatives du spectre de diffraction X sur poudre de $CuTeO_3$ H.P.

$CuTeO_3$ H.P. a fait l'objet de notre part d'une étude structurale complète sur laquelle un mémoire détaillé est en cours de rédaction. Le coefficient de reliabilité $R = \sum | F_o - | F_c || / \sum F_o$, converge vers 0,047 en fin d'affinement.

Dans la structure de $CuTeO_3$ basse pression on rencontre pour le Te IV deux atomes de tellure indépendants $Te_1$ et $Te_2$. $Te_1$ est tricoordonné par les atomes d'oxygène avec des valeurs moyennes des distances et des angles $Te_1 - O = 1{,}88$ Å, $O - Te_1 - O = 94{,}6°$. $Te_2$ est tétracoordonné avec trois distances $Te_2 - O$ de valeur moyenne 1,91 Å, une valeur

moyenne des angles $O-Te_2-O = 92{,}5°$ et une distance $Te_2-O$ plus longue de 2,32 Å. Par la mise en commun d'un atome d'oxygène ces deux tellures forment le groupement $Te_2O_6$ ([6]).

Dans la structure de $CuTeO_3$ haute pression l'atome de Te IV est seulement tricoordonné. Le motif de coordination indépendant forme une pyramide à base triangulaire dont l'atome de tellure occupe le sommet et les atomes d'oxygène les trois sommets du triangle de base, la paire libre de l'atome de Te IV étant dirigée dans la direction opposée au plan de base.

TABLEAU II

| *h k l* | *d* | I | *h k l* | *d* | I |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 1 1 | 4,0967 | m | 0 4 0 | 1 3125 | f |
| 2 0 0 | 3,6315 | f | 2 0 4 | 1,3808 | tf |
| 0 0 2 | 2,9860 | F | 0 3 3 | 1,3656 | tf |
| 0 2 0 | 2,8152 | F | 4 2 2 | 1,3588 | F |
| 1 0 2 | 2,7617 | tf | 0 2 4 | 1,3190 | f |
| 2 1 1 | 2,7175 | TF | 2 4 0 | 1,3125 | tf |
| 0 2 1 | 2,5464 | tf | 4 1 3 | 1,3050 | tf |
| 1 1 2 | 2,4795 | tf | 2 3 3 | 1,2782 | m |
| 2 0 2 | 2,3064 | m | 0 4 2 | 1,2732 | f |
| 2 2 0 | 2,2249 | f | 2 2 4 | 1,2397 | tf |
| 2 1 2 | 2,1343 | tf | 6 0 0 | 1,2105 | tf |
| 2 2 1 | 2,0849 | tf | 2 4 2 | 1,2015 | tf |
| 0 2 2 | 2,0484 | F | 0 1 5 | 1,1684 | tf |
| 0 1 3 | 1,8768 | tf | 6 1 1 | 1,1609 | m |
| 4 0 0 | 1,8157 | m | 4 0 4 | 1,1532 | f |
| 0 3 1 | 1,7905 | f | 4 4 0 }<br>2 1 5 } | 1,1123 | m |
| 2 2 2 | 1,7841 | m | 4 3 3 | 1,0914 | tf |
| 2 1 3 | 1,6673 | F | 4 2 4 | 1,0672 | f |
| 4 1 1 | 1,6600 | f | 2 5 1 | 1,0585 | f |
| 2 3 1 | 1,6059 | TF | 4 4 2 | 1,0425 | f |
| 4 0 2 | 1,5514 | m | 0 4 4 | 1,0242 | f |
| 4 2 0 | 1,5259 | m | 6 1 3 | 1,0173 | f |
| 0 0 4 | 1,4930 | f | | | |

Les dimensions moyennes qui caractérisent ce motif (longueur moyenne des liaisons $Te-O = 1{,}91$ Å, angle moyen $O-Te-O = 98{,}6°$) sont comparables à celles déjà rencontrées dans des polyèdres de coordination analogues [([7]), ([8]), ([9])] mais montrent cependant un certain effet d'écrasement de la pyramide. Pour l'atome de cuivre, alors que dans la structure $CuTeO_3$ basse pression l'atome de cuivre est pentacoordonné suivant une pyramide à base rectangulaire, dans la structure $CuTeO_3$ haute pression on passe à un motif de coordination plus régulier. Le polyèdre de coordination devient alors octaédrique avec une déformation quadratique classique par allongement de l'axe due à l'effet Jahn-Teller.

La valeur moyenne des liaisons $Cu-O$ équatoriales est de 1,99 Å et celle des liaisons axiales de 2,61 Å assez comparables à celles rencontrées pour le motif de coordination du cuivre dans $CuTe_2O_5$ ([6]).

Ainsi l'effet de la compression conduit pour $CuTeO_3$ à l'apparition d'une deuxième variété cristalline où les motifs de coordination des atomes du Te IV et de cuivre sont plus symétriques conduisant à un taux d'occupation plus élevé de la maille cristalline.

Les données importantes concernant cette phase haute pression du tellurite de cuivre seront exploitées pour améliorer notre compréhension des effets stéréochimiques de la paire libre de l'atome de Te IV.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) J. Moret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 525.
(2) J. Moret, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 123.
(3) O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 1423-1430.
(4) J. Moret, *Thèse U. S. T. L.*, n° C. N. R. S. A. O. 7530, 1972.
(5) K. Kohn, S. Akimoto, Y. Vesu et K. Asai, *J. Phys. Soc. Japan*, 37, 1974, p. 1169.
(6) O. Lindqvist, *Thèse*, Chalmers University of Technology, 1973, Göteborg, Sweden.
(7) B. Rottenster-Nielsen, R. Gronbaeck-Hazell et S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, p. 3037-3042.
(8) A. Zemann et P. Zemann, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 698.
(9) K. Hanke, *Naturwiss.*, 53, 1966, p. 275 et 54, 1967, p. 199.

G. D. :
*Laboratoire de Chimie du solide du C.N.R.S.*,
*Université de Bordeaux I*,
33405 *Talence;*

J. M., E. P. et M. M. :
*Laboratoire de Chimie minérale C*,
*E. R. A.* 314,
*Chimie des Matériaux*,
*place Eugène-Bataillon*,
*U. S. T. L.*,
34060 *Montpellier.*

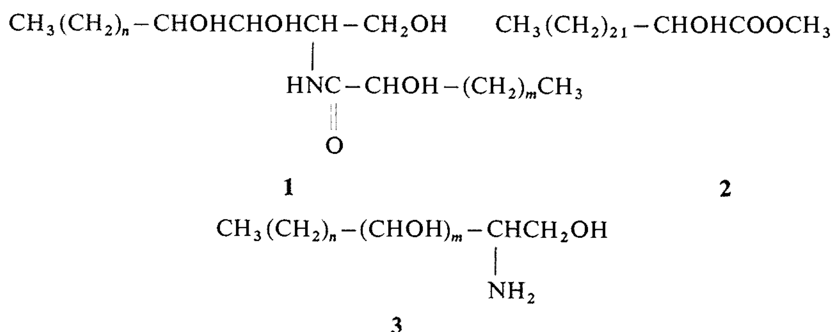
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par spectrométrie de masse des céramides de* Polyporus Betulinus Fr. Note (*) de MM. **Gérard Aranda**, **Henri-Édouard Audier** et **Marcel Fetizon**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La structure d'un ensemble de substances non séparables par chromatographie, isolées de *Polyporus betulinus*, est discutée à l'aide de la spectrométrie de masse. Il s'agit d'un ensemble de céramides homologues partiellement O et N méthylées.

La recherche des constituants du polypore du bouleau (*Polyporus betulinus* ou *Piptoporus betulinus*) a donné lieu à de nombreux travaux axés principalement sur l'étude structurale des acides triterpéniques qu'il contient [(1), (2), (3)]. Ces acides dont la synthèse par ailleurs a été entreprise (4), ont été isolés par une méthode différente de celle utilisée jusqu'à présent et qui améliore celle proposée par Bryce, Campbell et McCorkindale (5).

En dehors des triterpènes déjà connus, de l'ergostérol et d'une série d'acides et esters méthyliques aliphatiques saturés ou non (acides palmitique, stéarique, oléique, linolique et linolénique), on a isolé un groupe de substances (F 133-143°, dérivés acétylés F 64-65°) qui n'ont pu être séparées par chromatographie. Cependant, la spectrométrie de masse donne à leur sujet des renseignements qui permettent de les identifier à des céramides homologues partiellement O ou N méthylées. L'analyse centésimale fournit par ailleurs des résultats voisins de ceux obtenus pour la cérébrine **1** [(6), (7)].

Le traitement du mélange (F 133-143°) par la potasse dans le méthanol permet d'obtenir une fraction acide qui fournit un mélange d'esters méthyliques, F 65-66°. Le spectre de masse de ceux-ci permet d'identifier cinq hydroxyesters, dont les masses moléculaires sont 384, 398, 412, 426 et 440. Il s'agit d'$\alpha$-hydroxy esters comme le montre la présence d'un pic intense à $m/e = 90$, dû à la fragmentation de MacLafferty. L'ester M = 398, le plus abondant, n'est autre que le cérébronate de méthyle **2** :

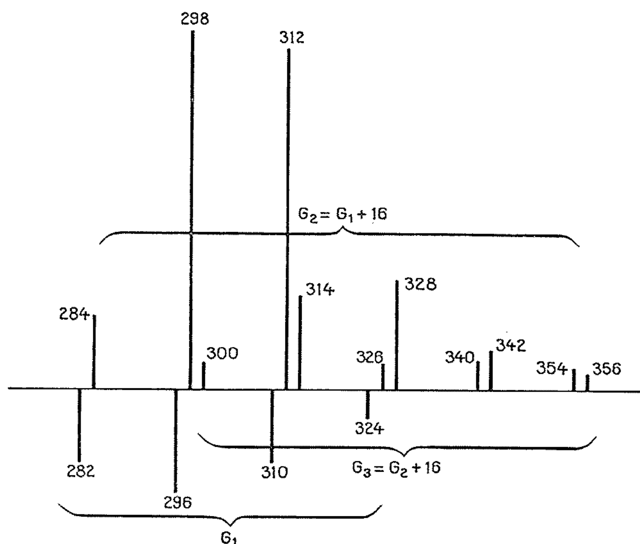



La fraction non acide résultant de l'hydrolyse contient de l'azote.

*Il est raisonnable de penser, par analogie avec les résultats obtenus dans le cas d'autres champignons, où le mélange toutefois est moins complexe, qu'elle est constituée de phytosphingosines du type* 3.

Les spectres de masse de ces phytosphingosines hypothétiques ne présentent pas de pics moléculaires. Toutefois, les pics correspondant aux masses les plus élevées indiquent l'existence d'un mélange complexe de trois groupes d'homologues (*fig.*).

Les deux signaux les plus intenses à $m/e = 298$ et 312 correspondent à des ions de formules brutes $[C_{18}H_{36}NO_2]^+$ et $[C_{19}H_{38}NO_2]^+$ d'après la haute résolution. On observe dans les spectres d'ionisation chimique deux pics intenses $[M+1]^+$ à $m/e = 330$ et 344. On peut, soit admettre que ces pics représentent les masses moléculaires $m/e = 329$ et 343 des constituants les plus abondants, soit supposer la perte préalable d'une molécule d'eau, les masses moléculaires seraient dans ce dernier cas : $M = 347$ et 361. En considérant la première hypothèse, les formules brutes seraient $C_{19}H_{39}NO_3$ et $C_{20}H_{41}NO_3$, ce qui implique l'existence d'un cycle ([8]) ou d'une insaturation ([8]) qui n'ont pas été signalés à propos de céramides isolés de champignons.

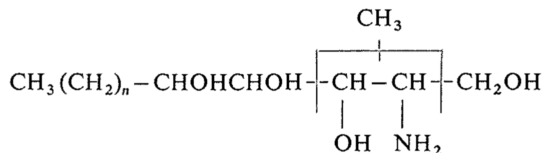



Par contre, aux masses moléculaires 347 et 361 correspondent les formules brutes $C_{19}H_{41}NO_4$ et $C_{20}H_{41}NO_4$ : ces phytosphingosines pourraient être apparentées à certaines de celles trouvées par Oda dans *Penicillium notatum* ([9]). De plus, une partie du spectre de masse s'explique alors facilement : les ions $m/e = 298$ et 312 proviennent de la perte du radical $CH_2OH$ à la suite d'une rupture en $\alpha$ de l'azote et à l'élimination d'une molécule d'eau à partir des ions moléculaires.

Les phytosphingosines ont été méthylées et perdeutériométhylées. Leurs spectres en ionisation chimique montrent que cinq groupes méthyle, ou trideutériométhyle, ont été fixés sur les deux composés les plus abondants (correspondant à $m/e = 417$ et 431 ou 432 et 446). Deux conclusions sont possibles : ou bien l'un des hydroxyles n'a pas été méthylé, ce qui peut survenir s'il est tertiaire par exemple, ou bien l'azote ou un oxygène était déjà méthylé dans la sphingosine naturelle.

Les spectres de masse de ces composés permettent de préciser la position des oxygènes et de l'azote, de suivre les méthylations effectuées et de confirmer l'hypothèse de travail initiale, d'après laquelle les substances azotées isolées de *Polyporus betulinus* seraient

des céramides (tableau). On peut donc proposer pour ces phytosphingosines les structures partielles suivantes :

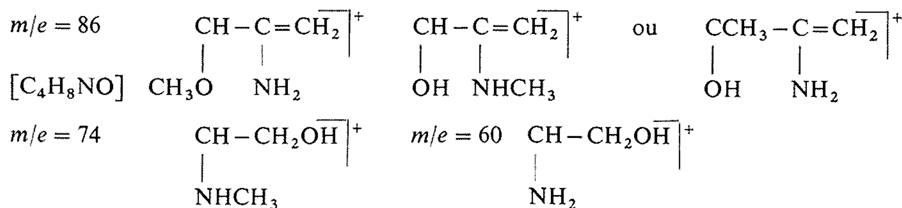


Il s'avère, entre autre, que les phytosphingosines isolées à partir de *Collybie maculata* [10] présentent en spectrométrie de masse des pics intenses à $m/e$ = 60, 90 et 120 qui correspondent respectivement aux ruptures des liaisons 2-3, 3-4 et 4-5. Les pics $m/e$ = 90 et 120

TABLEAU

| | Composé perméthylé | Composé perdeutérométhylé |
|---|---|---|
| Ion A | CH–CH–$CH_2OH$ (OH, $NH_2$) +4 $CH_3$ $m/e$ = 146 | CH–CH–$CH_2OH$ (OH, $NH_2$) +3 $CD_3$ + 1 $CH_3$ $m/e$ = 155 |
| Ion B | CH–CH–CH–$CH_2OH$ (OH, OH, $NH_2$) +5 $CH_3$ $m/e$ = 190 | CH–CH–CH–$CH_2OH$ (OH, OH, $NH_2$) +4 $CD_3$ + 1 $CH_3$ $m/e$ = 202 |
| Ion C | $CH_3-(CH_2)_n-CH$ (OH) +1 $CH_3$ $n$ = 12, $m/e$ = 227; $n$ = 13, $m/e$ = 241 | $CH_3-(CH_2)_n-CH$ (OH) +1 $CD_3$ $n$ = 12, $m/e$ = 230; $n$ = 13, $m/e$ = 224 |
| Ion D | $CH_3-(CH_2)_n-CH-CH$ (OH, OH) +2 $CH_3$ $n$ = 12, $m/e$ = 271; $n$ = 13, $m/e$ = 285 | $CH_3-(CH_2)_n-CH-CH$ (OH, OH) +2 $CD_3$ $n$ = 12, $m/e$ = 277; $n$ = 13, $m/e$ = 291 |

sont absents dans le spectre des composés isolés à partir de *Polyporus betulinus*. Par contre, la présence des pics $m/e$ = 86 et 74 confirment la présence d'un méthyle supplémentaire en 2 ou 3, selon les possibilités suivantes :



La présence simultanée des pics $m/e$ = 60 et $m/e$ = 74 indique l'existence d'un mélange de deux isomères.

La monoacétylation sélective de la fonction amine et la trifluoration ne permettent pas d'éliminer du spectre de masse tout ou partie des homologues du deuxième groupe qui restent présents quel que soit le temps de réaction. Ces résultats s'accordent avec une méthylation de l'azote, alors que, par ailleurs, l'éthérification de l'hydroxyle en 3 a déjà été mentionnée (10).

Les méthodes d'isolement qui ont été appliquées à *Polyporus betulinus* permettent d'écarter la possibilité d'artefacts qui sont décrits et commentés par ailleurs (12).

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) L. C. CROSS, C. G. ELIOT, I. M. HEILBRON et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 642.

(2) R. G. CURTIS, Sir I. HEILBRON et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 457.

(3) J. M. GUIDER, T. H. HALSALL, R. HODGES et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3234.

(4) G. ARANDA et M. FETIZON, résultats non publiés.

(5) J. A. BRYCE, I. M. CAMPBELL et N. J. MCCORKINDALE, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3427.

(6) J. ZELLNER, *Monatsh.*, 32, 1911, p. 133 et 1057.

(7) N. BOHONOS, *J. Biol. Chem.*, 149, 1943, p. 295.

(8) Les spectres infrarouges des céramides et des phytosphingosines réalisés dans le nujol ou en pastille de KBr (solubilité insuffisante) ne permettent pas de déceler une insaturation et ne présentent pas d'absorptions à 912 et 1 078 $cm^{-1}$ caractéristiques de l'anhydrobase.

(9) J. ODA, *J. Pharm. Soc. Japan.* 72, 1952, p. 136.

(10) (*a*) A. M. BUI, *Thèse d'Université*, Orsay, 1974; (*b*) A. M. BUI, Ad. CAVÉ, M. M. JANOT, J. PARELLO, P. POTIER et V. SCHEIDEGGER, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 1327.

(11) (*a*) N. K. KOCHETKOV, I. G. ZHUKOVA et I. S. GLUKHODED, *Biochem. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 716; (*b*) D. SHAPIRO, *Chemistry of Spingolipids*, Hermann, Paris, 1969.

(12) J. W. APSIMON, A. J. HANNAFORD et W. B. WHALLEY, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4164.

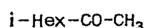
*École Polytechnique,*
*Laboratoire de Synthèse organique,*
17, *rue Descartes,*
75230 *Paris Cedex* 05.

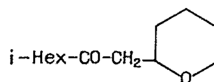
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses totales du lipoxène et du lipoxane.* Note (*) de MM. **Éric Brown** et **Guy Adrian**, présentée par M. Henri Normant.

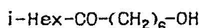
Le *lipoxène* **1** est une cétone vinylique résultant de la dégradation de la lipoxamycine, un nouvel antibiotique antifongique décrit par Whaley ([1]).

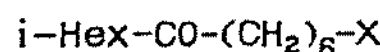


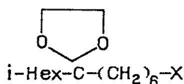

Nous indiquons ci-après une synthèse totale du lipoxène **1**, en sept étapes à partir de l'iso-hexylméthylcétone **2** [dans toutes les formules indiquées, le symbole *i*-Hex représente le groupement $Me_2CH-(CH_2)_3-$]. La tétrahydropyrannylcétone **3**, $É_{0,5}$ = 86°, a été obtenue par réaction de la cétone **2** sur l'α-diméthylamino tétrahydropyranne à 135-160°

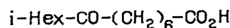


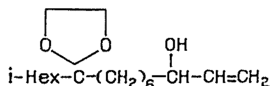



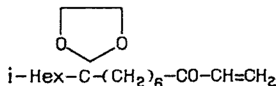



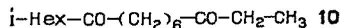




pendant 1 h (Rdt 92,5 %) ([2]). L'hydrogénolyse de **3**, conduite dans l'éthanol (reflux, 40 h) en présence de $ZnCl_2$ et de nickel de Raney ([2]), fournit le cétol **4**, $É_{0,5}$ 125° (80 %).

Traité par $PBr_3$ ou HI, le cétol **4** conduit respectivement aux halogénures liquides **5** (X = Br) (66,5 %) ou **5** (X = I) (92,5 %). Les dioxolannes halogénés **6** correspondants sont des liquides accessibles avec de bons rendements [95 % pour **6** (X = Br) et 86 % pour **6** (X = I)], par acétalisation directe (glycol/TsOH). Les dérivés organomagnésiens de **6** (X = Br ou I) sont préparés dans l'éther en présence d'une quantité équimoléculaire de bromure d'éthyle, selon la méthode classique par entraînement. La carbonatation du magnésien de **6** (X = I) conduit après hydrolyse ($H_2O$/HCl) au céto-acide **7** (54 %), F 58-59°, déjà obtenu par Whaley ([1]) par oxydation du lipoxène **1**.

La condensation du magnésien de **6** (X = Br) sur de l'acroléine en défaut (80 % de la quantité théoriquement nécessaire), à $-10°$ dans l'éther ([3]), conduit à l'alcool allylique **8**, $\acute{E}_{0,2}$ 140° (69 %). L'oxydation de **8** par $MnO_2$ activé dans le pentane ([4]) fournit la cétone vinylique **9** (86 %) qui devrait se révéler un intermédiaire utile dans la synthèse totale de la lipoxamycine ([5]). Par hydrolyse acide (HCl) de **9**, on isole le lipoxène **1** (89 %) sous la forme d'une huile incolore d'odeur forte, et dont les données spectrales (IR et RMN) sont conformes à la littérature ([1]). L'hydrogénation de **1** sur nickel de Raney conduit au *lipoxane* **10**, F 47,5-48,5° (éthanol/eau 1 : 1) (80 %). Le lipoxane est également obtenu de deux autres manières : (*a*) par hydrogénation du dioxolanne **9** sur nickel de Raney, suivie d'hydrolyse et (*b*) par action du magnésien de **6** (X = I) sur l'anhydride propionique, suivie d'hydrolyse (rendement : 51 %). Des analyses élémentaires (C, H) correctes ont été obtenues pour les composés nouveaux **3**, **6** (X = Br), **6** (X = I), **8** et **10**. Tous les composés décrits ci-dessus ont donné les spectres infrarouge et de RMN attendus. En particulier, le spectre de RMN du composé **1** était identique à celui du lipoxène obtenu par Whaley à partir de la lipoxamycine ([6]).

*N. B.* Le Dr H. A. Whaley nous a fait don de lipoxamycine et nous a fourni de précieux renseignements.

(*) Séance du 21 avril 1975.

([1]) H. A. Whaley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3767.
([2]) C. Glacet, M. Lagrenee et G. Adrian, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 685.
([3]) R. Delaby, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1936, p. 2381.
([4]) J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen et T. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1094.
([5]) E. Brown et G. Adrian, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 315.
([6]) H. A. Whaley, Communication personnelle.

*Laboratoire de Synthèse totale de Produits naturels,*
*E. R. A. n°* 394,
*route de Laval,*
B. P. n° 535,
72017 *Le Mans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'addition d'organozinciques α, γ-insaturés à des composés acétyléniques vrais.* Note (*) de M^lle **Françoise Bernadou** et M^me **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Les organozinciques α, γ-insaturés tels que

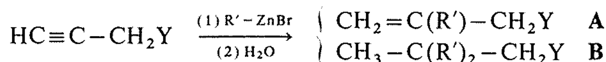


$$C_6H_5-CH=CH-CH_2-ZnBr \quad \text{et} \quad CH_2=CH-CH=CH-CH_2-ZnBr$$

donnent une réaction d'addition sur la triple liaison de composés acétyléniques vrais, simples et fonctionnels, permettant ainsi d'atteindre facilement de nouveaux types de structure. Cependant la réaction conduit assez souvent à un mélange de deux produits, l'un correspondant à la réaction avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique, l'autre provenant de la réaction sans transposition.

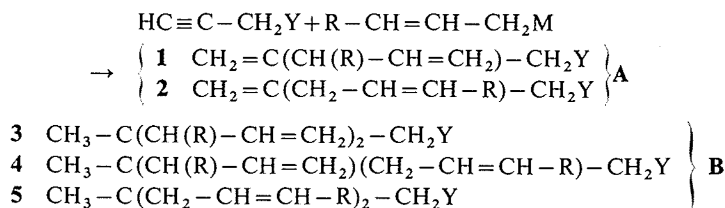
Il a été récemment montré que certains organozinciques donnaient facilement une réaction d'addition à la triple liaison de carbures acétyléniques vrais [(1), (2), (3)], d'alcools [(2), (3)], d'éthers-oxydes (3) et d'amines α-acétyléniques [(3), (4)].

En pratique, lors de l'addition à un composé $HC\equiv C-CH_2-Y$, le groupement R' du zincique $R'-ZnBr$ se fixe uniquement sur l'atome de carbone le plus proche du groupement Y, sauf si la structure du zincique est très encombrée (3); en outre, on peut observer non seulement une réaction de monoaddition **A**, mais également une réaction de bis-addition **B** :



$$HC\equiv C-CH_2Y \xrightarrow[(2)\,H_2O]{(1)\,R'-ZnBr} \begin{cases} CH_2=C(R')-CH_2Y & \mathbf{A} \\ CH_3-C(R')_2-CH_2Y & \mathbf{B} \end{cases}$$

Enfin, lorsque le zincique est du type $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$, il est alors possible d'obtenir les composés **1** et **2** lors de la monoaddition **A** et les composés **3**, **4** et **5** lors de la bis-addition **B** :



$$HC\equiv C-CH_2Y+R-CH=CH-CH_2M$$
$$\rightarrow \left.\begin{matrix} \mathbf{1} & CH_2=C(CH(R)-CH=CH_2)-CH_2Y \\ \mathbf{2} & CH_2=C(CH_2-CH=CH-R)-CH_2Y \end{matrix}\right\} \mathbf{A}$$
$$\left.\begin{matrix} \mathbf{3} & CH_3-C(CH(R)-CH=CH_2)_2-CH_2Y \\ \mathbf{4} & CH_3-C(CH(R)-CH=CH_2)(CH_2-CH=CH-R)-CH_2Y \\ \mathbf{5} & CH_3-C(CH_2-CH=CH-R)_2-CH_2Y \end{matrix}\right\} \mathbf{B}$$

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier le comportement de zinciques α, γ-insaturés : $C_6H_5-CH=CH-CH_2-ZnBr$ (5) et $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-ZnBr$ (6) vis-à-vis de composés $HC\equiv C-CH_2-Y$ [$Y = {}_nC_3H_7$, OH, Br, $OCH_3$, $N(CH_3)_2$]. *A titre de comparaison*, nous indiquerons dans chaque cas étudié, les résultats que nous avons obtenus avec le bromure d'allyl-zinc et le bromure de crotyl-zinc dans des conditions expérimentales analogues.

1. ACTION SUR $C_4H_9-C\equiv CH$. — Les résultats obtenus dans l'action de 2 moles de zincique sur 1 mole de carbure sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

| $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ | Conditions expérimentales | A Rdt (%) | A 1 | A 2 | B Rdt (%) | B 3 | B 4 | B 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R = H........................ | 3 h 20°C ([1]) | 52 | – | – | 14 | – | – | – |
| | 24 h 20°C | 50 | – | – | 20 | – | – | – |
| | 7 h reflux THF | 34 | – | – | 26 | – | – | – |
| $R = CH_3$.................... | 3 h 20°C ([1]) | 46 | 90 | 10 | – | – | – | – |
| | 24 h 20°C | 56 | 86 | 14 | – | – | – | – |
| | 3 h reflux THF | 57 | 59 | 41 | 8 | – | – | 100 |
| | 24 h reflux THF | 45 | 62 | 38 | 20 | – | – | 100 |
| $R = C_6H_5$.................... | 24 h 20°C | 10 | – | 100 | – | – | – | – |
| | 24 h reflux THF | 55 | – | 100 | – | – | – | – |
| $R = CH=CH_2$............... | 24 h 20°C | 12 | 28 | 72 | – | – | – | – |
| | 24 h reflux THF | 56 | 3 | 97 | – | – | – | – |

Avec un zincique α, γ-insaturé, la réaction d'addition est plus difficile à obtenir qu'avec un zincique α-éthylénique : il faut opérer par chauffage à reflux du THF pour obtenir des rendements satisfaisants et on n'observe pas de réaction de bis-addition; de plus, il se forme principalement le produit de monoaddition de structure **2**.

2. ACTION SUR $HC\equiv C-CH_2OH$. — Les résultats obtenus (proportions 3/1) sont rassemblés dans le tableau II :

TABLEAU II

| $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ | Conditions expérimentales | A Rdt (%) | A 1 | A 2 | B Rdt (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| R = H.................................. | 3 h 20°C | 74 | – | – | 4 |
| | 24 h 20°C ([2]) | 42 | – | – | 20 |
| | 3 h reflux THF | 87 | – | – | 7 |
| $R = CH_3$................................ | 3 h 20°C | 93 | 100 | – | – |
| | 24 h 20°C | 70 | 100 | – | 4 (*) |
| | 3 h reflux THF | 86 | 100 | – | – |
| | 24 h reflux THF | 69 | 100 | – | – |
| $R = C_6H_5$................................ | 3 h 20°C | 26 | 93 | 7 | – |
| | 24 h 20°C | 92 | 82 | 18 | – |
| | 3 h reflux THF | 35 | 84 | 16 | – |
| | 24 h reflux THF | 67 | 74 | 26 | – |
| $R = CH=CH_2$........................... | 24 h 20°C | 77 | 72 | 28 | – |
| | 24 h reflux THF | 70 | 66 | 34 | – |

(*) La structure de ce produit de bis-addition est de type 5.

On constate qu'avec un zincique α, γ-insaturé, la réaction d'addition est moins facile qu'en série α-éthylénique simple. Il est à noter qu'elle conduit uniquement à la mono-addition avec formation principale du produit de structure **1**; cependant la structure **2** apparaît notablement lorsqu'on chauffe le milieu réactionnel à reflux du THF.

*Remarque.* — Comme il a déjà été montré ([4]), la réaction est nettement influencée par l'encombrement stérique autour du groupement fonctionnel, ainsi que l'indiquent les

résultats du tableau III relatifs à la réaction de mono-addition du bromure de cinnamylzinc (3 moles) sur des alcools α-acétyléniques (1 mole) :

TABLEAU III

| Alcool | Conditions expérimentales | Rdt (%) | A 1 | A 2 |
|---|---|---|---|---|
| $HC\equiv C-CH_2OH$ | 24 h 20°C | 92 | 82 | 18 |
| $HC\equiv C-CHOHCH_3$ | 24 h 20°C | 63 | 42 | 58 |
| | 24 h reflux THF | 57 | 37 | 63 |
| $HC\equiv C-C(OH)(CH_3)_2$ | 24 h 20°C | traces | – | – |
| | 24 h reflux THF | 34 | 30 | 70 |

3. ACTION SUR $HC\equiv C-CH_2Br$. — Lorsque l'on fait agir un excès de zincique α-éthylénique sur le bromure de propargyle, la réaction de Würtz attendue n'intervient que très peu (10 à 15 %) et on observe en même temps une réaction de bis-addition suivie d'une élimination 1,3, conduisant avec de bons rendements à des cyclopropanes gem-disubstitués (*voir* tableau IV, proportions 3/1) :

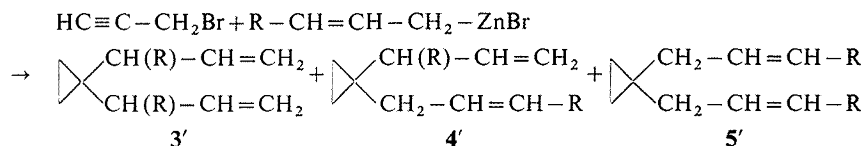


TABLEAU IV

| $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ | Conditions expérimentales | Rdt (%) | Cyclopropanes 3′ | 4′ | 5′ |
|---|---|---|---|---|---|
| R = H | 3 h 20°C | 83 | – | – | – |
| R = $CH_3$ | 3 h 20°C | 69 | 100 | – | – |
| | 3 h reflux THF | 69 | 100 | – | – |
| R = $C_6H_5$ | 24 h 20°C | 62 | 77 | 23 | – |
| | 24 h reflux THF | 35 | 47 | 53 | – |
| R = $CH=CH_2$ | 24 h 20°C | 65 | 100 | 0 | – |

Cependant, nous avons constaté que cette réaction d'addition est beaucoup moins facile à réaliser avec des halogénures α-acétyléniques tels que $HC\equiv C-CHBr-CH_3$ ou $H_3C-C\equiv C-CH_2-Br$, la réaction de Wurtz devenant alors prépondérante.

4. ACTION SUR $HC\equiv C-CH_2-OCH_3$. — Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V (proportions 2 moles/1 mole, uniquement mono-addition) :

TABLEAU V

| $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ | Conditions expérimentales | Rdt (%) | A 1 | A 2 |
|---|---|---|---|---|
| R = H | 24 h 20°C | 60 | 100 | – |
| R = $CH_3$ | 24 h 20°C | 82 | 100 | – |
| | 15 h reflux THF | 52 | 85 | 15 |
| R = $C_6H_5$ | 24 h 20°C | 88 | 75 | 25 |
| | 24 h reflux THF | 58 | 64 | 36 |
| R = $CH=CH_2$ | 24 h 20°C | 89 | 65 | 35 |

La réaction d'addition a lieu facilement dans tous les cas et l'on observe avec les zinciques α, γ-insaturés une quantité notable de produit qui correspond à une réaction *sans* transposition, cette quantité augmentant avec le temps de chauffage à reflux au sein du THF.

*Remarque.* — En opérant dans les proportions 3/1 et en chauffant 8 h à reflux du THF, l'action du bromure d'allyl-zinc conduit à 32 % de produit de mono-addition, 27 % de produit de bis-addition et 13 % de gem-diallyl-cyclopropane. Un phénomène semblable a lieu avec l'éther $HC \equiv C-CH_2-OC_6H_5$ (respectivement 13 %, 1 % et 67 %).

5. ACTION SUR $HC{\equiv}C-CH_2-N(CH_3)_2$. — Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI (proportions 2 moles/1 mole, uniquement mono-addition) :

TABLEAU VI

| $R-CH=CH-CH_2ZnBr$ | Conditions expérimentales | Rdt (%) | A 1 | A 2 |
|---|---|---|---|---|
| R = H | 24 h 20°C (4) | 70 | 100 | - |
| $R = CH_3$ | 24 h 20°C (4) | 65 | 100 | - |
| $R = C_6H_5$ | 24 h 20°C | 69 | 81 | 19 |
| | 24 h reflux THF | 34 | 22 | 78 |
| $R = CH=CH_2$ | 24 h 20°C | 22 | 66 | 34 |

Comme dans le cas précédent, les zinciques α, γ-insaturés conduisent à un mélange de produits **1** et **2**, les proportions de **2** augmentant nettement par chauffage à reflux du solvant.

CONCLUSION. — Les organozinciques α, γ-insaturés s'additionnent à la triple liaison des composés $HC{\equiv}C-CH_2-Y$. Ils conduisent généralement à un mélange de deux produits correspondant à l'intervention de réactions *avec* ou *sans* transposition allylique.

*Remarque.* — La structure de tous les composés obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 16 juin 1975.

(1) F. BERNADOU, B. MAUZE et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1645.
(2) M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1669; 278, série C, 1974, p. 885.
(3) M. T. BERTRAND, G. COURTOIS eet L. MIGINIAC, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1945.
(4) C. NIVERT, B. MAUZE et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 698; *J. Organometal. Chem.*, 44, 1972, p. 69.
(5) Préparé selon M. GAUDEMAR, *Bull. Soc chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(6) Préparé selon L. MIGINIAC, Ph. MIGINIAC et Ch. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2485; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3560.

*Laboratoire de Synthèse organique,*
*Groupe de Recherches de Chimie organique,*
*Université de Poitiers,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

# NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode rapide d'étude des équilibres liquide-solide d'un système binaire par fusion de zone.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad**, **Jean-Jacques Barthélémy** et **Joël Mack**, présentée par M. Georges Champetier.

Une méthode rapide d'étude par fusion de zone des équilibres liquide-solide d'un système binaire est décrite. Elle permet d'obtenir sur un même barreau les différentes phases solides susceptibles de se manifester en présence du liquide et de suivre l'évolution de leur composition en continu. Les résultats relatifs aux binaires Sn-Pb et Mg-Pb sont présentés.

Les méthodes classiques d'étude des diagrammes d'équilibre liquide-solide présentent l'inconvénient de nécessiter des mesures nombreuses, ce qui impose un temps d'expérimentation souvent très long. En outre, les mesures sont effectuées pour des valeurs discrètes de la concentration et il en résulte que certaines phases risquent d'échapper aux recherches.

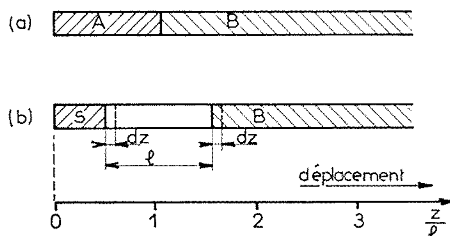



Fig. 1

La méthode proposée fait appel à la fusion de zone. Elle permet d'obtenir en quelques heures le spectre d'un diagramme c'est-à-dire que les différentes phases solides observables en présence du liquide sont séparées les unes des autres et que l'évolution de la composition de chacune d'entre-elles peut être suivie en continu. De plus, elle renseigne, dans une certaine mesure, sur les transformations susceptibles de se produire à l'état solide. Enfin, elle provoque, le plus souvent, une orientation des phases cristallines du système.

En général, la fusion de zone est utilisée comme méthode de purification. On cherche alors à rester, au niveau du front de cristallisation, aussi près que possible des conditions de l'équilibre liquide solide et on effectue plusieurs passages ([1]). Dans le cas présent, au contraire, on essaie d'obtenir un solide dont la composition globale est sensiblement celle du liquide et on effectue un seul passage.

Si la fusion de zone est réalisée sur un barreau hétérogène, constitué de deux corps purs A et B juxtaposés (*fig.* 1), la composition $g$ du liquide varie de façon continue depuis $g = O$ (A pur) jusqu'à une valeur limite qui dépend des quantités relatives de A et B dans le barreau et de la longueur de la zone fondue.

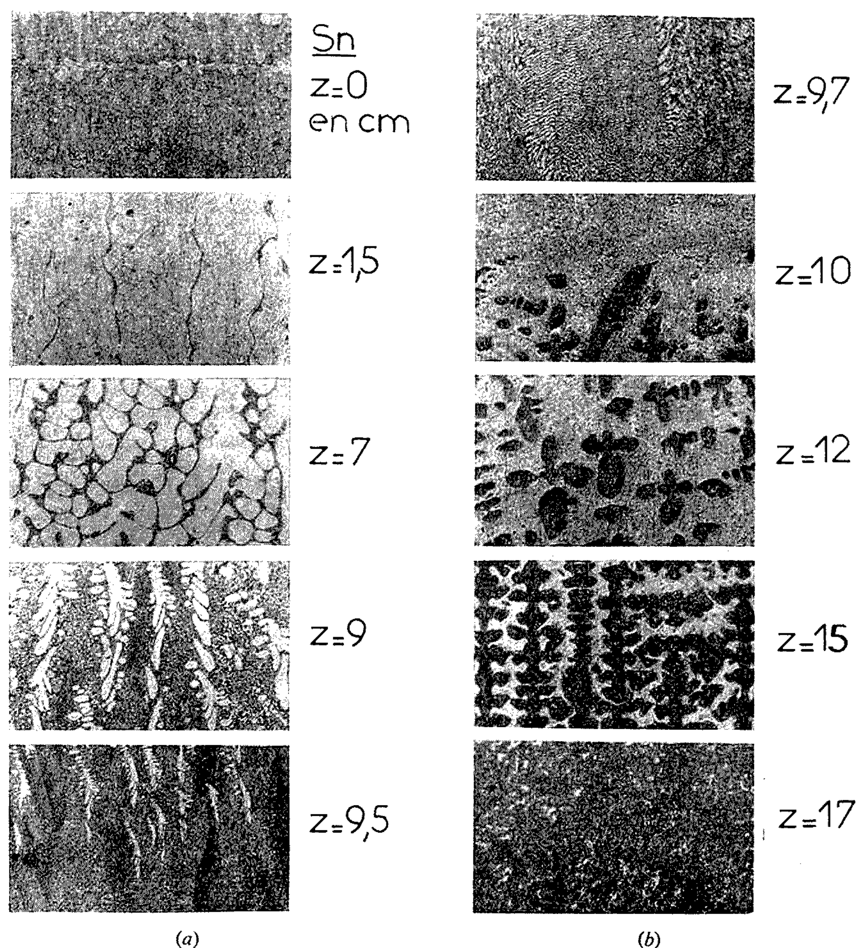



Fig. 2. — Système Pb-Sn.

La composition globale du solide, au niveau du front de cristallisation dépend de la composition du liquide, de la vitesse de déplacement de la zone fondue et de son profil thermique; dans le cas présent, elle reste voisine de celle du liquide.

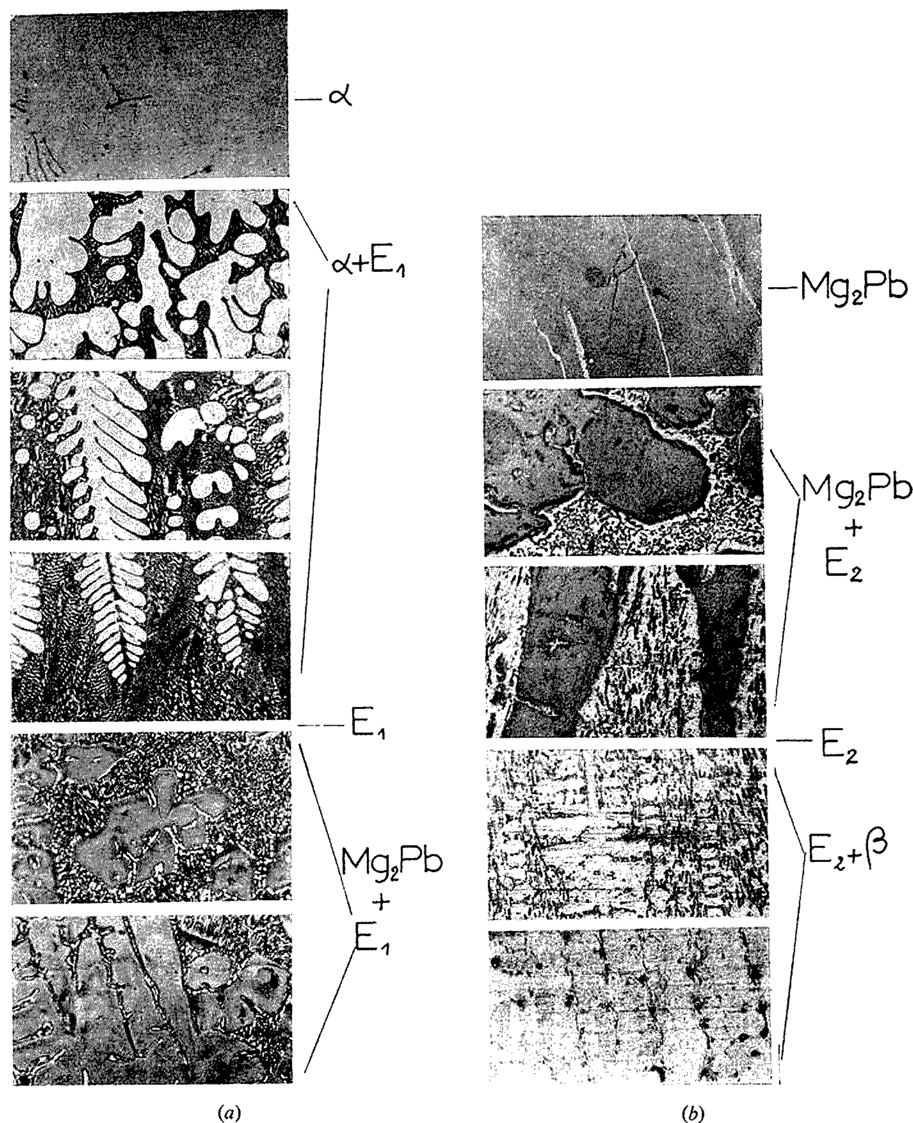
Après un passage de la zone fondue, un examen micrographique du barreau permet de suivre l'évolution des différentes phases dans le diagramme. Leur identification est effectuée par analyse chimique ou physique.

La méthode a été appliquée aux systèmes Pb-Sn, Sb-Sn, Al-Zn, Mg-Pb et Ag-Sn.

Le calcul théorique de la composition du solide et le dispositif expérimental sont décrits dans une autre publication ([2]).

Les résultats confirment les prévisions. La figure 2 montre, à titre d'exemple, les micrographies en différents points du barreau dans le cas du système Pb-Sn.

Les phases solides sont orientées et les concentrations relatives des cristaux primaires et d'eutectique varient de façon continue mais on observe toujours, après avoir dépassé la composition eutectique, un retard dans l'apparition de la nouvelle phase primaire.



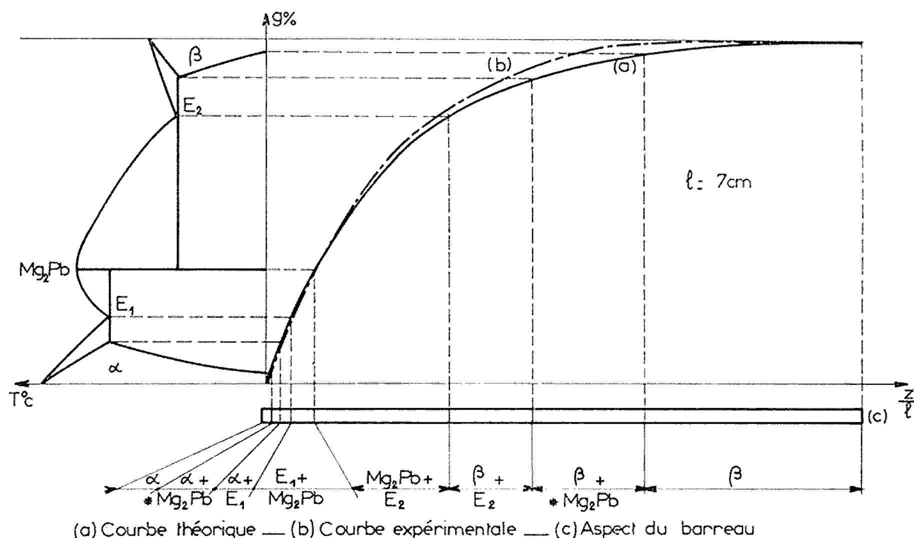

(*a*) (*b*)

Fig. 3

La figure 4 montre l'aspect théorique d'un barreau dans le cas du système binaire Mg-Pb qui présente une combinaison à fusion congruente $Mg_2Pb$ (3). Dans les domaines marqués d'un astérisque, il est possible d'observer des recristallisations à l'état solide.

La figure 3 présente les micrographies obtenues. On observe successivement la phase α d'abord pure puis en présence d'un premier eutectique, $Mg_2Pb$ apparaît ensuite et sa concentration augmente, passe par un maximum correspondant pratiquement à la stoechiométrie et diminue au profit d'un second eutectique. On observe finalement la solution solide β.

S'il est nécessaire de préciser un détail du diagramme, la fusion de zone peut être effectuée en prenant, comme constituants de base, au lieu des corps purs, deux échantillons dont les compositions encadrent le domaine à étudier.




(a) Courbe théorique — (b) Courbe expérimentale — (c) Aspect du barreau

Fig. 4

La méthode peut être généralisée à un système ternaire ou d'ordre supérieur. On peut prendre comme constituants de base des mélanges M et N convenablement choisis; l'examen du barreau, après fusion de zone, traduit alors les particularités de la coupe isoplé-thique MN.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) W. G. Pfann, *Zone Melting*, J. Wiley, N. Y., 1958.
(2) R. Cohen-Adad, J.-J. Barthélémy et J. Mack (à paraître).
(3) N. S. Kurnakow et N. J. Stepanow, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 46, 1905.

*Laboratoire de Physicochimie minérale II,*
*associé au C. N. R. S. n°* 116,
*Université Claude-Bernard, Lyon I,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Introduction des facteurs hydrophobes f dans les équations de corrélations propriétés-structures. Résultats préliminaires dans le cas des interactions « molécules-macrostructures »*. Note (*) de MM. **Armand Lattes**, **Bernard Monsarrat** et **Alain de Savignac**, présentée par M. Georges Champetier.

Le pouvoir inhibiteur de corrosion de certaines amines semble mieux relié aux facteurs hydrophobes *f* des fragments moléculaires qu'aux paramètres polaires habituellement utilisés.

L'analyse statistique des relations propriétés-structures appliquée aux phénomènes physiques et chimiques fait intervenir de façon presque exclusive les facteurs stériques et polaires (équations de Hammett, de Taft, etc.). Tenant compte des phénomènes de franchissement des membranes, des interactions entre petites molécules et macromolécules, les équations de corrélation activité-structure utilisées en pharmacologie permettent l'introduction des facteurs hydrophobes [(1), (2), (3)].

Il nous a paru intéressant d'étendre cette technique à des propriétés physico-chimiques mettant en jeu des phénomènes reposant éventuellement sur des caractéristiques hydrophobes. A cet effet, nous avons choisi, dans un premier temps, d'étudier une propriété pouvant s'expliquer formellement par des interactions « molécules-macrostructures » à l'image des interactions « molécules médicamenteuses-récepteurs » justifiant ce traitement. La propriété choisie concerne le pouvoir inhibiteur de corrosion manifesté par des dérivés azotés comme les amines.

Notre analyse repose sur l'hypothèse suivant laquelle la protection des surfaces métalliques résulte à la fois :

— de la fixation de la molécule inhibitrice par sa « tête polaire »,

— de la protection contre la corrosion par la partie lipophile de la chaîne ou « queue hydrophobe ».

Dès lors, si l'on choisit d'étudier l'efficacité d'une série d'amines, les facteurs polaires et hydrophobes doivent intervenir dans les équations de corrélation activité-structure. Ces facteurs hydrophobes, représentés par la constante *f*, peuvent être déterminés à l'aide des récents travaux de G. Nys et R. F. Rekker (4).

A l'aide des paramètres $\sigma^*$ de Taft, $\sigma$ de Hammet, et *f*, on peut dès lors relier les activités aux structures et même juger de l'importance relative des facteurs sur l'efficacité de la protection.

Nous avons traité de cette façon les résultats obtenus lors d'études du pouvoir inhibiteur de corrosion d'amines par A. I. Altsybeeva et coll. (5). Ces auteurs ont, dans le travail cité, établi certaines corrélations entre le pouvoir inhibiteur et les constantes $\sigma^*$ ou $\sigma$ des substances étudiées. Nous nous sommes donc proposé de compléter cette étude en examinant si les effets protecteurs pouvaient être interprétés à partir des facteurs *f* ou si une combinaison des divers paramètres dans une même équation permettait de perfectionner l'approche empirique de ce problème. La méthode des moindres carrés choisie par Altsybeeva a été utilisée dans tous nos calculs.

TABLEAU $I_A$

*Valeurs de Σσ*, f, I et log Z/100−Z pour la série* R-N(R')(R'')

| Amines R-N(R')(R'') | | Σσ* | f | I | log (Z/100 − Z) (A) | log (Z/100 − Z) (B) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| R' = R'' = H R = | $CH_3$... | 0,980 | − 0,678 | 8,97 | − 1,279 | − 1,601 |
| | $C_2H_5$.. | 0,880 | − 0,151 | 8,86 | − 1,123 | − 1,503 |
| | $C_3H_7$.. | 0,865 | + 0,376 | 8,78 | − 0,720 | − 1,279 |
| | *i*-$C_3H_7$.. | 0,790 | + 0,551 | 8,72 | − 0,865 | — |
| | $C_4H_9$.. | 0,850 | + 0,903 | 8,71 | − 0,455 | − 1,123 |
| | *i*-$C_4H_9$.. | 0,855 | + 1,078 | 8,70 | − 0,575 | — |
| | $C_6H_{11}$. | 0,835 | + 1,430 | 8,70 | − 0,053 | − 0,826 |
| R' = H R = R'' = | $CH_3$... | 0,490 | − 0,460 | 8,24 | − 0,720 | − 1,381 |
| | $C_2H_5$.. | 0,290 | + 0,594 | 8,01 | − 0,455 | − 1,197 |
| | $C_3H_7$.. | 0,260 | + 1,648 | 7,84 | + 0,017 | − 0,908 |
| | $C_4H_9$.. | 0,230 | + 2,702 | 7,69 | + 0,477 | − 0,500 |
| | $C_5H_{11}$. | 0,200 | + 3,756 | 7,54 | + 1,061 | — |
| R = R = R | $CH_3$... | 0,000 | − 0,027 | 7,82 | − 0,087 | − 1,123 |
| | $C_2H_5$.. | − 0,300 | + 1,554 | 7,50 | + 0,454 | − 1,004 |
| | $C_3H_7$.. | − 0,345 | + 3,135 | 7,23 | + 0,954 | − 0,658 |
| | $C_4H_9$.. | − 0,390 | + 4,716 | 7,08 | + 1,510 | − 0,087 |
| | $C_5H_{11}$. | − 0,435 | + 6,297 | 6,98 | + 1,996 | — |

TABLEAU $I_B$

*Valeurs de coefficients de corrélation, test de fiabilité et coefficients de l'équation* log (Z/100 − Z) = *a* (*f*) + *b obtenues par la méthode des moindres carrés*

| Amines R-N(R')(R'') | Système | Corrélations avec f | | Corrélations avec σ * | | Corrélations avec I | | Coefficients de l'équation (*) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *r* | F | *r* | F | *r* | F | *a* | *b* |
| Amines primaires | (A) ........ | 0,950 | 46 | 0,586 | 2,61 | 0,831 | 11,22 | + 0,54 | − 0,99 |
| | (B)......... | 0,911 | 14 | — | — | — | — | | |
| Amines secondaires | (A)......... | 0,930 | 19 | 0,823 | 6,30 | 0,870 | 23 | + 0,49 | − 0,67 |
| | (B)......... | 0,985 | 68,55 | — | — | — | — | | |
| Amines tertiaires | (A)......... | 0,999 | 82,63 | 0,886 | 11,02 | 0,670 | 2,45 | + 0,33 | − 0,07 |
| | (B)......... | 0,959 | 23 | — | — | — | — | | |

(*) log (Z/100 − Z) = a (*f*) + b.

Les tableaux $I_A$ et $I_B$ rapportent les résultats obtenus dans le cas d'amines aliphatiques primaires, secondaires et tertiaires, dans deux milieux différents. Les coefficients de corrélation calculés, quand on relie le pouvoir inhibiteur à *f*, sont dans tous les cas nettement supérieurs à ceux obtenus par le seul emploi de σ*, σ ou I (énergie d'ionisation). La fiabilité F est également toujours supérieure. Remarquons cependant que les auteurs ont obtenu de bons résultats pour les corrélations avec la surface moléculaire. Ceci reflète simplement, à notre avis, l'analogie existant entre ce dernier paramètre et l'hydrophobie.

L'utilisation d'une relation complète du type

$$y = a(f)+b(\sigma^*)+c$$

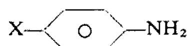
permettra alors une meilleure approche empirique du pouvoir inhibiteur.

Les résultats observés dans le cas des anilines et anilines N mono et disubstituées sont voisins des précédents (tableaux $II_A$ et $II_B$).

Remarquons toutefois que les pouvoirs inhibiteurs des anilines N, N-disubstituées sont presque aussi bien reliés aux σ* qu'aux paramètres *f* d'hydrophobie. Par contre,

TABLEAU $II_A$

*Valeurs de f*, I, σ* *ou* σ, log Z/100-Z *pour la série*



Amines



| | | Σσ* | *f* | I | log (Z/100 − Z) |
|---|---|---|---|---|---|
| X = H, R = R' = | H | 1,580 | 0,984 | 7,95 | − 1,000 |
| X = H, R = H,R' = | $CH_3$ | 1,090 | 1,668 | 7,60 | − 0,476 |
| | $C_2H_5$ | 0,990 | 2,195 | 7,50 | + 0,052 |
| | $C_3H_7$ | 0,975 | 2,722 | 7,50 | + 0,600 |
| | $C_4H_9$ | 0,960 | 3,249 | — | — |
| | $C_5H_{11}$ | 0,945 | 3,776 | — | — |
| X = H, R = R' = | $CH_3$ | 0,600 | 2,230 | 7,30 | − 0,018 |
| | $C_2H_5$ | 0,400 | 3,284 | 7,15 | + 0,627 |
| | $C_3H_7$ | 0,370 | 4,338 | 7,15 | + 1,124 |
| | $C_4H_9$ | 0,340 | 5,392 | 71,0 | + 1,380 |
| | $C_5H_{10}$ | 0,310 | 6,446 | — | — |
| X = H, R = $CH_3$, R' = $C_2H_5$ | | 0,500 | 2,757 | 7,20 | + 0,367 |

Amines

X—⟨O⟩—$NH_2$

| X | σ | *f* | log (Z/100 − Z) |
|---|---|---|---|
| H | – | 0,984 | − 0,509 |
| $CH_3$ | − 0,17 | 1,523 | − 0,187 |
| $OCH_3$ | − 0,268 | 1,065 | + 0,100 |
| OH | − 0 37 | 0,447 | + 0,223 |
| F | + 0,062 | 1,246 | − 0,367 |
| Cl | + 0,227 | 1,751 | − 0,119 |
| Br | + 0,232 | 1,990 | + 0,120 |
| $COOC_2H_5$ | + 0,450 | 1,650 | + 0,320 |
| $COOCH_3$ | + 0,436 | 1,123 | + 0,566 |
| COOH | + 0,265 | 0,821 | + 0,973 |

l'introduction de substitutions dans le cycle aromatique perturbe les corrélations (comme cela avait pu être remarqué dans le cas des corrélations établies avec σ*). En particulier, les dérivés de l'acide *p*-amino benzoïque ne semblent pas devoir être retenus, ce qui parait normal en raison des changements apportés à la série et à l'hydrophobie.

TABLEAU $II_B$

*Valeurs des coefficients de corrélation, test de fiabilité, et coefficients de l'équation* log (Z/100−Z) = *a (f) + b obtenues par la méthode des moindres carrés*

| Amines | Corrélations avec *f* *r* | F | avec σ* *r* | F | avec I *r* | F | Coefficients de l'équation (*) *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ⟨O⟩—NH—R ....... | 0,983 | 91,21 | 0,861 | 5,76 | 0,871 | 6,33 | + 0,44 | − 0,87 |
| ⟨O⟩—NR'R ........ | 0,997 | 353 | 0,951 | 28,81 | 0,921 | 16,896 | + 0,92 | − 1,95 |
| X—⟨O⟩—$NH_2$ (pour les amines (**1**, **2**, **5**, **6**, 7)). | 0,989 | 135 | — | — | — | — | + 0,59 | − 1,10 |

(*) log (Z/100−Z) = *a* (*f*) + *b*.

*Symboles utilisés dans les tableaux* :

(A), système Fe-$H_2SO_4$. (B), système Fe-Hcl. σ*, constante de Taft. σ, constante de Hammett. I, énergie d'ionisation en électronvolt, *f*, constante d'hydrophobie. *r*, coefficient de corrélation. F, test de fiabilité. Z, degré d'inhibition. Z/100 − Z = *surface* protégée/ surface non protégée.

Les dérivés hétérocycliques pyridiniques n'ont pu, quant à eux, faire l'objet d'une analyse complète car les valeurs de *f* qu'il est possible de calculer ne permettent pas de distinguer les substituants en positions ortho, méta et para.

*En conclusion*, d'une manière générale, l'inhibition semble mieux reliée à l'hydrophobie qu'à n'importe quel autre paramètre. Il faut cependant remarquer que les composés étudiés correspondent peut être à des exemples de molécules énergiquement fixées sur les surfaces métalliques et dont les différences de basicité ne sont pas suffisamment significatives dans les séries choisies. En accord avec cette hypothèse, il faut signaler que, dans le cas de basicités moindres (amines aromatiques), les corrélations entre pouvoir inhibiteur et paramètres σ* sont meilleures bien que toujours inférieures aux nôtres ce qui montre la susceptibilité de l'équation aux facteurs σ*. Des études ont été entreprises afin de compléter et approfondir ces résultats.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) H. PACHECO et C. COSTA, *Bull. Chim. Ther.*, 2, 1968, p. 143.
(2) B. DUPERRAY, *Bull. Chim. Ther.*, 4, 1971, p. 305.
(3) J.-P. GARNIER, *Actualités de Chim. Ther.*, 1re série, 1971, p. 9.
(4) G. G. NYS et R. F. REKKER, *Eur. J. Med. Chem. Chimica. Therap.*, 9, 1974, p. 361.
(5) A. I. ALTSYBEEVA, S. Z. LEVIN et A. P. DOROKHOV, *Ann. Univ. Ferrera, Sez.*, 5, 1970, (pub. 1971), p. 501.

*Laboratoire des Composés azotés polyfonctionnels,*
*E. R. A. au C. N. R. S. n°* 264,
*Université Paul Sabatier,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Oxydation et pyrolyse du sulfoxyde de diméthyle en présence de faibles quantités d'oxygène.* Note (*) de MM. **Fernand C. Thyrion** et **Fadhila Berka**, présentée par M. Paul Laffitte.

La pyrolyse du sulfoxyde de diméthyle (DMSO) a été étudiée à 269-340°C en présence de 0-15 % d'oxygène et à faible avancement de réaction.

La présence d'oxygène influe surtout sur la production d'éthylène et de sulfure de diméthyle. Ces produits sont formés par un mécanisme concurrent de celui de la simple thermolyse. L'éthane résulterait de l'oxydation du DMSO suivie par la décomposition ultérieure du sulfone.

Les sulfoxydes sont connus par leurs propriétés anti-oxydantes ([1]).

Les expériences de thermolyse du DMSO décrites dans une publication précédente ([2]) ont été poursuivies en présence d'oxygène afin d'en étudier l'effet sur la décomposition du DMSO.

Les résultats précédents ([2]) avaient montré que la cinétique de formation de $CH_4$, $C_2H_4$, $SO_2$, en absence d'oxygène, suivait un ordre voisin de 1 avec des constantes de vitesse respectivement de 1,9, 0,45, et $1.10^{-4}$ $s^{-1}$ à 318°C et des énergies d'activation de l'ordre de 47 à 49,5 kcal/mole.

L'étude de l'évolution du sulfure de diméthyle dans les mêmes conditions a montré, par ailleurs, que sa formation était du même ordre avec une constante de vitesse $k$ de $0{,}66.10^{-4}$ $s^{-1}$ à 318°C, mais avec une énergie d'activation nettement inférieure ($34{,}2 \pm 2$ kcal/mole).

Au lieu d'évoluer régulièrement comme elle le fait en absence d'oxygène, la formation des divers produits, à l'exception des oléfines, est exaltée au début de la réaction avec oxygène mais atteint rapidement un palier par la suite.

La figure 1 montre l'évolution de la formation des produits en fonction du temps de réaction. (Analyse par chromatographe à détecteur à ionisation.)

L'influence de l'oxygène ressortira mieux si l'on porte le rapport $V_0 (O_2)/V_0$, où $V_0 (O_2)$ et $V_0$ symbolisent les vitesses initiales de formation des divers produits en présence et en absence d'oxygène en fonction de la pression en oxygène. C'est ce que présente la figure 2 aux températures de 269, 300, 320 et 340°C.

L'examen de l'évolution des rapports $V_0 (O_2)/V_0$ avec la pression et la température permet de formuler les constatations suivantes :

1. La plupart des produits montrent une vitesse de formation $V_0 (O_2)$ maximale en présence d'une pression d'oxygène voisine de 20 Torr.

Seules les oléfines échappent à cette tendance aux températures peu élevées.

2. Les produits principalement exaltés par la présence d'oxygène sont l'éthane et dans une moindre mesure, le sulfure de diméthyle.

Leur exaltation commence toujours à des pressions inférieures à celle des autres produits et est fortement influencée par la température.

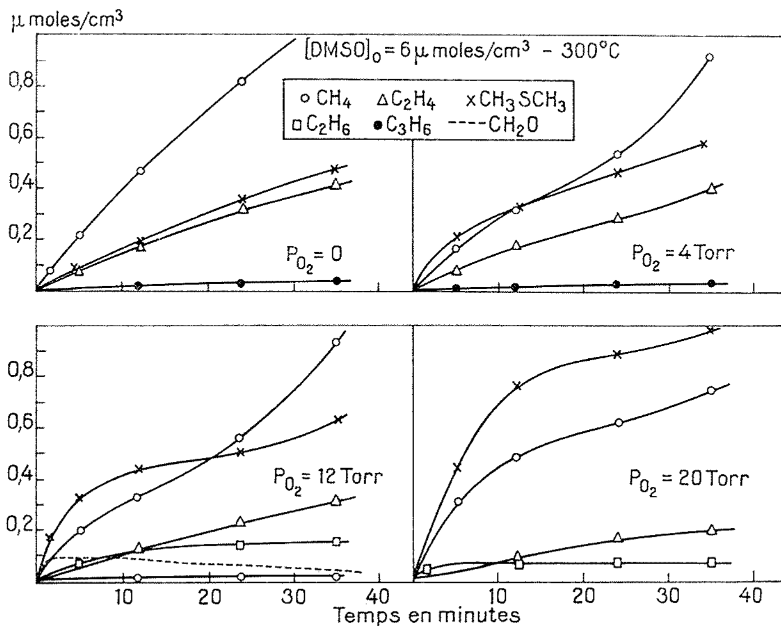
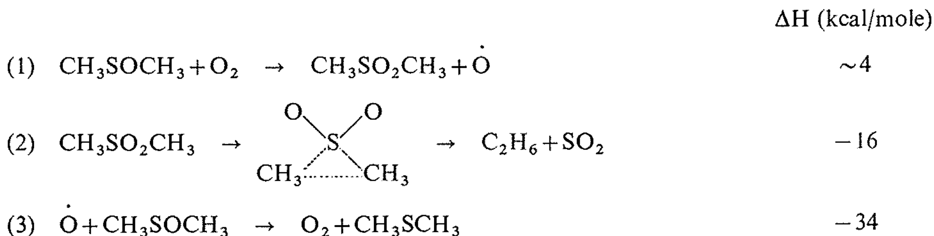



Fig. 1

La formation de ces deux produits résulte vraisemblablement de l'oxydation directe du DSMO par $O_2$ et de la décomposition ultérieure de la sulfone formée suivant un mécanisme tel que :



ΔH (kcal/mole)

(1) $CH_3SOCH_3 + O_2 \rightarrow CH_3SO_2CH_3 + \dot{O}$ $\sim 4$

(2) $CH_3SO_2CH_3 \rightarrow$ [O, O, S, $CH_3$, $CH_3$] $\rightarrow C_2H_6 + SO_2$ $-16$

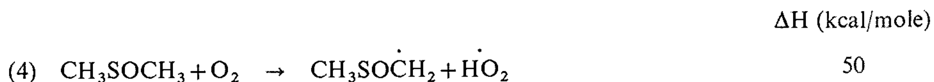
(3) $\dot{O} + CH_3SOCH_3 \rightarrow O_2 + CH_3SCH_3$ $-34$

Ce mécanisme devrait être favorisé aux températures peu élevées eu égard à l'enthalpie de réaction peu élevée de l'étape d'initiation (1).

De plus, la formation de $SO_2$ devrait épouser la même allure que celle de $C_2H_6$ : c'est ce que l'on observe dans le graphique à 320°C de la figure 2.

Enfin, dans tous les cas, l'exaltation de la formation d'éthane et de sulfure commence à des pressions en oxygène plus faibles indiquant qu'ils sont probablement formés par une voie qui leur est propre telle que (1)-(3).

L'étape d'initiation classique en présence d'oxygène



ΔH (kcal/mole)

(4) $CH_3SOCH_3 + O_2 \rightarrow CH_3SO\dot{C}H_2 + H\dot{O}_2$ 50

bien que moins favorisée, pourrait également intervenir puisqu'elle possède une enthalpie de réaction moins élevée que l'étape d'initiation de la simple thermolyse (67 kcal/mole). Lorsque la température augmente, elle constitue une voie concurrente à l'étape (1) puisque l'issue probable du radical $CH_3SO\dot{C}H_2$ est de fournir le radical $\dot{C}H_3$ [2] relativement peu oxydable [3].

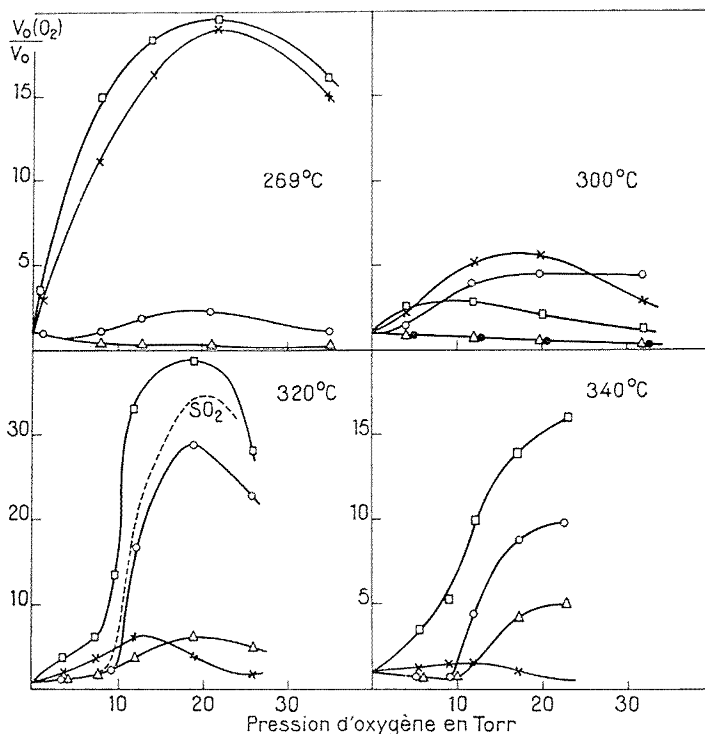



Fig. 2

Dès lors, l'exaltation de la formation de méthane devient plus prononcée lorsque la température s'accroît. Cette voie explique également l'accroissement des quantités d'oléfines aux températures de 320 et 340°C.

3. La diminution de l'exaltation des rendements en $CH_3SCH_3$ avec l'élévation de température provient de ce que le sulfure réagit de plus en plus facilement avec l'oxygène.

4. La diminution de la quantité d'oléfines formées aux températures moins élevées serait due soit à une réaction telle que



$$H\dot{O}_2 + C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n}O_2H \rightarrow X$$

soit à l'attaque par l'oxygène d'un intermédiaire précurseur de ces molécules.

5. La présence de faibles quantités de formaldéhyde (en concentration ~ 400 fois plus faible que celles du méthane) a pu être décelée aux températures de 269 et surtout 300°C. La vitesse de formation initiale en fonction de la pression en oxygène présente un maximum

prononcé à des pressions de 15-20 Torr en $O_2$. Cette observation viendrait confirmer l'existence de l'étape d'initiation (4), concurrente de l'étape (1) lorsque la température s'élève.

6. Le recouvrement des parois en «pyrex» du réacteur par une couche de KCl n'apporte pas de modification sensible aux résultats : il s'ensuit que le mécanisme classique d'oxydation en chaîne avec recombinaison des radicaux oxygénés aux parois ne doit pas jouer un rôle prépondérant.

7. L'absence de régularité observée dans l'évolution des rapports $V_0 (O_2)/V_0$ avec la température doit être imputée à la présence de plusieurs mécanismes d'initiation concurrents. De surcroît, il a été montré maintes fois que l'oxydation des molécules organiques entre 250 et 400°C peut subir de nombreux bouleversements par suite de la présence de zones dites de « flamme froide ». A notre connaissance, il n'existe aucune donnée à ce sujet pour le DMSO dans la littérature.

8. La décomposition du DMSO en phase vapeur en présence de faibles quantités d'oxygène semble se produire de manière assez différente de la même décomposition en phase liquide étudiée par d'autres auteurs ([4]) : en effet, on a observé dans ce cas la présence de paras formaldéhyde, de $CH_3SCH_3$, $CH_3SCH_2SCH_3$ et $CH_3SSCH_3$. Il ne semble pas que ce-deux derniers produits se soient formés en quantités notables dans nos expériences.

(*) Séance du 12 mai 1975.

([1]) D. Barnard, L. Bateman, M. E. Cain, T. Colclough et J. L. Cunneen, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 5339.

([2]) F. C. Thyrion et G. Debecker, *Int. J. Chem. Kinetics*, 5, 1973, p. 583.

([3]) M. Niclause, R. Martin, A. Combes, J. Fusy et M. Dzierzynski, Communication n° 244 au 36ᵉ *Congrès international de Chimie industrielle*, Bruxelles, septembre 1966.

([4]) D. L. Head et C. G. McCarty, *Tetrahedron Lett.*, 1973, p. 1405.

F. C. T. :
*Unité de Cinétique chimique,*
*Université de Louvain,*
1, *place Louis-Pasteur,*
1348 *Louvain-la-Neuve,*
*Belgique;*

F. B. :
*École nationale Polytechnique,*
*Université d'Alger,*
*Alger,*
*Algérie.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale de surfaces monocristallines d'or d'orientation cristallographique* { 111 } *au contact de solutions aqueuses d'halogénures.* Note (*) de M. **Jean-Paul Bellier** et Mlle **Antoinette Hamelin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude d'électrodes monocristallines d'or d'orientation cristallographique { 111 } au contact de solutions aqueuses d'halogénures de potassium montre que les cinétiques d'adsorption et de désorption de l'anion diffèrent. On observe une hystérésis entre les balayages cathodiques et anodiques. L'allure des courbes est analysée.

Une partie de nos résultats concernant l'interphase or monocristallin-solutions aqueuses a déjà été publiée [(1)-(8)]. Les fonctions C (V) et I (V) : variation de la capacité différentielle C, du courant continu I traversant l'interphase, en fonction du potentiel V imposé à l'électrode, ont été et seront les grandeurs étudiées. Nous avons donné précédemment (7) les conditions expérimentales. L'objet de la présente Note est de donner les résultats concernant le plan { 111 } de l'or en milieux chlorure, bromure, iodure.

Pour chaque milieu [courbes I (V), *fig.* 1], les concentrations et les bornes du domaine de polarisation choisies sont telles qu'il n'y a pas oxydation des anions et que le courant de réduction du solvant est faible. Toutes diminutions du domaine de polarisation ne modifie pas ces courbes I (V).

L'allure générale de la courbe C (V) pour l'orientation { 111 } (un pic dédoublé précédé d'une bosse plus ou moins importante) est identique quel que soit l'anion en solution (*fig.* 1) mais diffère fortement de celles obtenues avec les orientations { 100 } (7) et { 110 } (8); elle se retrouve pour une électrode d'orientation { 111 } au contact d'une solution de sulfate de potassium (2) et est donc caractéristique de l'adsorption spécifique sur une électrode présentant une orientation cristallographique { 111 }.

A l'extrémité cathodique du domaine de polarisation (*fig.* 1) il n'y a pas adsorption spécifique de l'anion car la valeur de la capacité C est sensiblement la même que celle observée en milieu fluorure de sodium où il n'y a pas adsorption.

A des potentiels moins cathodiques, on observe une augmentation de la capacité : cette bosse précédant le grand pic apparaît d'une façon plus ou moins marquée suivant les échantillons étudiés. Or, si l'on étudie le comportement d'électrodes dont les orientations se trouvent sur la zone [$1\bar{1}0$] du triangle stéréographique (4), il s'avère que l'amplitude de cette bosse augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'orientation { 111 }; il en est de même sur la zone [$01\bar{1}$] (9). Une légère désorientation et des piqûres dues au polissage électrolytique seraient responsables de l'apparition de cette bosse sur les courbes C (V) obtenues avec des électrodes d'or d'orientation { 111 }. Le grand pic dédoublé a une amplitude plus grande en iodure qu'en bromure et en bromure qu'en chlorure, les potentiels des maximums de capacité se déplacent anodiquement lorsqu'on diminue la concentration de la solution en halogénure; il a toutes les caractéristiques d'un pic d'adsorption.

Aux potentiels anodiques (*fig.* 1) on observe un petit pic : en milieu chlorure, à $(+630 \pm 20)$ mV (e. c. s.), en milieu bromure, où il apparaît moins nettement, à $+340$ mV (e. c. s.); on ne le détecte pas en milieu iodure. L'adsorption spécifique sur

l'or augmentant de l'ion chlorure à l'ion iodure ([10]) un réarrangement des ions adsorbés ([4]) serait possible en chlorure, l'adsorption très forte des ions $I^-$ sur l'or rendrait tout réarrangement impossible. Les valeurs de la capacité aux potentiels les plus anodiques en milieu iodure et bromure, sont l'indice de la saturation de la surface en ions adsorbés.

Les courbes C (V) obtenues lors d'un balayage cathodique sont d'allures similaires. Cependant pour le grand pic dédoublé une hystérésis apparaît entre les deux sens de balayage. Tentons de préciser ce phénomène. En milieu iodure 0,1 M par exemple (*fig.* 2).

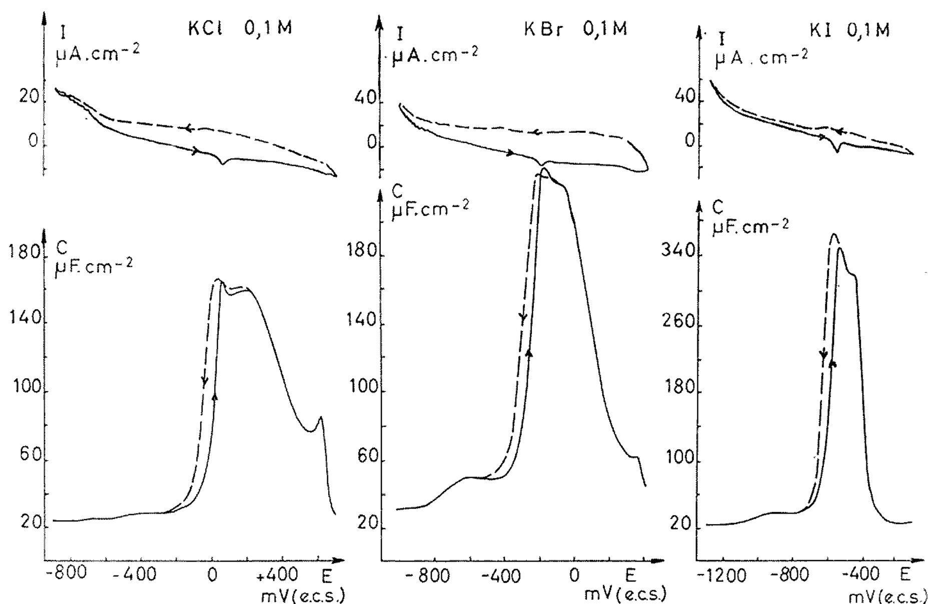



Fig. 1. — Plan { 111 } de l'or en solution KCl, KBr, KI 0,1 M.
Courbes I (V), vitesse de balayage : 17 $mV.s^{-1}$; courbes C (V) : vitesse de balayage : 3 $mV.s^{-1}$. Fréquence du signal alternatif : 80 Hz.

Entre −750 et −525 mV (e. c. s.) l'équilibre d'adsorption est atteint pour une vitesse de balayage de 20 $mV.s^{-1}$ lors du balayage anodique, tandis que lors du balayage cathodique il n'est atteint qu'à 5 $mV.s^{-1}$; une hystérésis existe entre les deux sens de balayage même à l'équilibre d'adsorption. Par contre, entre −525 et −200 mV l'équilibre d'adsorption est atteint pour 5 $mV.s^{-1}$ dans les deux sens de balayage et on n'observe aucune hystérésis. Nous avons fait des observations similaires pour l'or { 111 } en milieux chlorure et bromure; l'hystérésis, à l'équilibre d'adsorption, est proportionnelle à la largeur du pic (15 % à mi-pic). Cette hystérésis n'a pas été observée pour l'or { 111 } en milieu fluorure ([12]) où il n'y a pas d'adsorption spécifique notable, ni pour l'argent { 111 } en milieu chlorure ([14]). Elle est donc liée à l'adsorption spécifique des ions sur une surface d'or d'orientation { 111 } ou à ses conséquences éventuelles sur les interactions métal-solvant.

Lorsqu'on modifie la borne cathodique [la faisant varier de −1 300 mV (e. c. s.) à −750 mV en milieu iodure par exemple] aucune modification de l'hystérésis n'apparaît, elle ne peut être due à une interaction de la réduction du solvant avec l'adsorption spécifique, comme nous l'avons observé pour l'orientation { 100 } ([7]).

Lorsqu'on modifie la borne anodique du domaine de polarisation, évitant des taux de recouvrement en ions adsorbés élevés à la surface de l'électrode, l'hystérésis diminue. En milieu chlorure par exemple (*fig.* 3) en limitant le domaine de polarisation à la première partie du pic d'adsorption, c'est-à-dire à + 100 mV (e. c. s.), l'hystérésis diminue; elle a presque disparu en ne dépassant pas + 60 mV. Son origine se trouve donc aux potentiels du premier maximum du grand pic d'adsorption; à ces potentiels, il apparaît sur les courbes I (V) un petit pic de courant anodique (*fig.* 1) sans que l'on observe de dispersion des courbes C (V) aux basses fréquences, ce courant est capacitif.

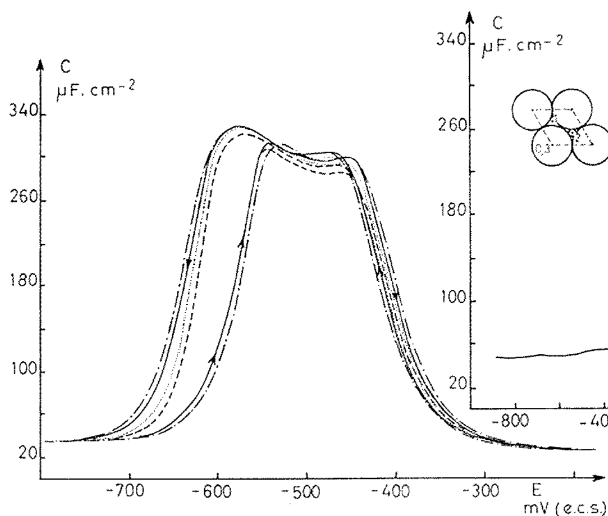



Fig. 2

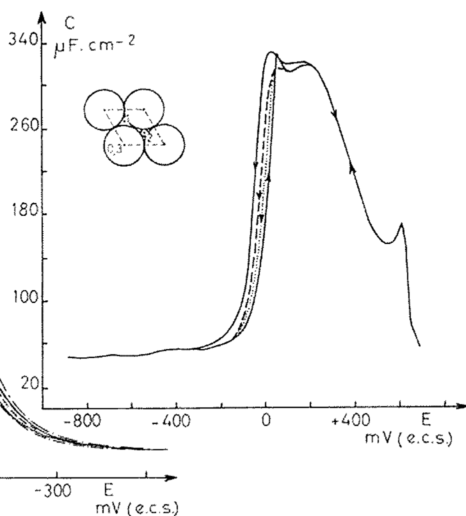



Fig. 3

Fig. 2. — Plan { 111 } de l'or en solution KI 0,1 M.

Courbes C (V), fréquence du signal alternatif : 80 Hz, à différentes vitesses de balayage : —·—·—·— 30 mV.s$^{-1}$, ———— 20 mV.s$^{-1}$, . . . . . 10 mV.s$^{-1}$, - - - - - - - 5 mV.s$^{-1}$.

Fig. 3. — Plan { 111 } de l'or en solution KCl 0,1 M.

Courbes C (V), fréquence du signal alternatif : 80 Hz, vitesse de balayage : 3 mV.s$^{-1}$. Domaines de potentiel : ———— (— 900; + 700 mV) (e. c. s.), - - - - - - - (— 900; + 100 mV) (e. c. s), . . . . . (— 900; + 60 mV) (e. c. s.).

Arrangement atomique { 111 } cubique à faces centrées : couches 0, 1, 2, 3.

Nous avons vu (*fig.* 2) que pour la première partie du pic d'adsorption, l'équilibre d'adsorption est déjà atteint à 20 mV.s$^{-1}$ alors que l'équilibre de désorption n'est atteint qu'à 5 mV.s$^{-1}$; à faible taux de recouvrement de la surface en ions adsorbés les cinétiques de désorption et d'adsorption diffèrent, la cinétique d'adsorption étant plus rapide. Ceci a également été observé sur des sphères d'or [10]. Tandis qu'aux taux de recouvrement plus élevés, les cinétiques d'adsorption et de désorption sont également lentes.

On peut proposer deux explications à ce phénomène sans pouvoir, dans l'état actuel d'avancement de nos recherches, choisir entre l'une et l'autre. Pour le plan { 111 } de l'or, il semble y avoir deux étapes d'adsorption : une faiblement liée et une fortement liée aux potentiels plus anodiques, comme il a été suggéré par des études sur des électrodes d'or en couches minces [13]; l'adsorption fortement liée ayant lieu, il serait plus difficile

de désorber les ions mêmes aux faibles taux de recouvrement lorsqu'on a un arrangement atomique (111) ce qui entraînerait une hystérésis entre les courbes C (V); ceci n'existerait pas pour un arrangement moins dense.

L'arrangement atomique superficiel idéal des plans { 111 } présente deux types de sites (*fig*. 3, positions des atomes pour les couches 0, 1, 2, 3) on peut donc envisager d'abord l'adsorption sur un type de sites, puis sur l'autre à des potentiels plus anodiques. L'adsorption sur le deuxième type de sites, qui sont plus « encagés », demande une énergie plus grande et entraînerait une modification de l'arrangement de la première couche d'atomes et donc des sites du premier type, ce qui rendrait aux faibles recouvrements la cinétique de désorption plus lente que celle de l'adsorption et entraînerait cette hystérésis.

(*) Séance du 26 mai 1975.

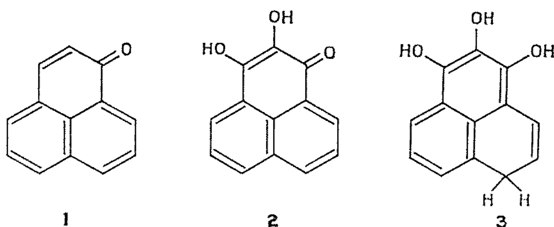
(1) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(2) A. Hamelin et M. Sotto, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 609.
(3) A. Hamelin et J. Lecœur, *Coll. czech. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 714.
(4) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 1973, p. 179.
(5) A. Hamelin et P. Dechy, *Comptes rendus*, 272 série C, 1971, p. 1450.
(6) A. Hamelin et P. Dechy, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 33.
(7) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 371.
(8) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 481.
(9) A. Hamelin et J.-P. Bellier (à paraître).
(10) T. Nguyen Van Huong, *Thèse*, Paris, 1971.
(11) M. Sotto, *Thèse*, Paris, 1975.
(12) J. Lecœur, Communication particulière.
(13) J. Clavilier, Séminaire du Laboratoire d'Électrolyse, 5 janvier 1973.
(14) G. Valette, Communication particulière.

*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement à l'électrode de mercure de l'aci-réductone de noyau phénalénique : la dihydroxy-*2.3 *phénalénone-*1. Note (*) de M. **Jean-Claude Dufresne**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le comportement électrochimique de la dihydroxy-2.3 phénalénone-1 **2** est étudié sur électrode de mercure en solution aqueuse. Ce composé est réductible par 2 F en trihydroxy-1.2.3 phénalène **3** qui s'avère un réducteur exceptionnellement fort (vague anodique de E 1/2 = — 680 mV, dans NaOH N). Les propriétés électrochimiques du couple redox aci-réductone **2**/dihydroréductone **3** sont comparées à celles des composés phénaléniques présentant le même groupement −C (R)=C (R)−CO−.

Des travaux effectués au laboratoire ont montré que la réduction de la phénalénone **1** conduit à la formation d'un composé phénolique oxydable sur électrode de mercure. Dans cette Note, nous décrivons le comportement polarographique du couple formé par l'aci-réductone correspondante, la dihydroxy-2.3 phénalénone-1 **2** et son dérivé dihydro **3** et comparons l'incidence de remplacement de H par OH sur les propriétés électrochimiques du groupement −C (R)=C (R)−CO−.




Les solutions aqueuses de **2**, préparé selon [1], sont stables à l'abri de l'air par suite de l'engagement du groupement ènediolique dans le système conjugué du noyau phénalénique.

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE ULTRAVIOLET VISIBLE. — Comme les autres aci-réductones étudiées antérieurement au laboratoire [2], **2** présente deux acidités; les formes ionisées sont fortement colorées : $\mathbf{2}^-$ est rouge; $\mathbf{2}^{2-}$ est bleu. Les résultats de l'analyse spectrophotométrique en fonction du pH sont rassemblées dans le tableau I :

TABLEAU I

| Espèce | 2 | $2^-$ | $2^{2-}$ |
|---|---|---|---|
| Bandes principales ($\lambda_{nm}$) | 456, 349 et 240 | 508, 373, 346 260 et 243 | 640, 284 et 240 |
| ε | 3250, 11690 et 35700 | 3250, 9000, 12620 10620 et 62000 | 3600, 15350 et 64000 |
| Points isobestiques ($\lambda_{nm}$) | 480, 380, 370 360 et 243 (2/2⁻) | | 565, 398, 383, 343 265 et 255 ($2^-$/$2^{2-}$) |

Ces données permettent de calculer : $pK_1 = 5{,}70$ et $pK_2 = 14{,}10$.

ÉTUDES POLAROGRAPHIQUE ET COULOMÉTRIQUE. — Dans tout le domaine de pH, **2** présente une vague anodique E et une vague cathodique A d'intensités constantes, correspondant chacune à l'échange de deux électrons. L'étude par voltamétrie cyclique montre que les transferts biélectroniques associés aux vagues A et E sont irréversibles, l'écart entre les pics cathodiques et anodiques étant supérieur à 28 mV.

Les variations des potentiels de demi-vague en fonction du pH sont rassemblées dans le tableau II :

TABLEAU II

| Vagues | pH | E 1/2 mVecs |
|---|---|---|
| Vague E.......... | pH < 5,40 | 360-60 pH |
| | 6,0 < pH < 9,20 | 260-45 pH |
| | pH > 10 | 410-60 pH |
| Vague A.......... | pH > 5,50 | −520-61 pH |
| | 5,80<pH< 8,30 | −230-90 pH |
| | 9,0 <pH<10,70 | −680-60 pH |
| | pH > 11 | —1350 |

Par électrolyse au palier de la vague anodique E, on obtient la déhydroréductone **4** dont l'étude du comportement électrochimique est en cours. Les électrolyses au palier de la vague cathodique A consomment 2,02 F par mole de **2**. La solution réduite présente les mêmes bandes ultraviolettes que le dérivé de réduction de **1** ($\varepsilon$ = 8 700 et 26 500 respectivement à 344 et 241 nm en milieu acide) et donne les mêmes réactions caractéristiques des composés phénoliques. Nous en déduisons que la réduction de **2** conduit à la trihydroxy-1.2.3 phénalène **3**.

**3**, présente dans tout le domaine de pH deux vagues d'oxydation E et F biélectroniques. A côté de la vague E, déjà décrite, de **2**, il apparait, à des potentiels plus négatifs, une nouvelle vague anodique F, dont les potentiels de demi-vague varient linéairement avec le pH selon l'équation générale E 1/2 mVecs = 190-62 pH et expriment les propriétés exceptionnellement réductrices de **3** en milieu basique : E 1/2 = − 680 mV dans la soude normale.

Par oxydation chimique ou électrochimique de **3**, on obtient quel que soit le pH selon la valeur du potentiel d'électrolyse, les dérivés **2** ($E_a$ = − 230 mV à pH 7,0) ou **4** ($E_a$ = −150 mV à pH 7,0) après passage de 1,98 et 4,01 F.

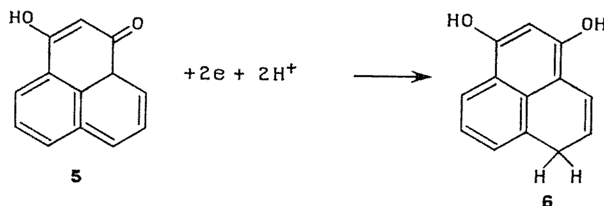
L'étude de la réduction polarographique de l'hydroxy-3 phénalènone **5**, terme intermédiaire par le nombre de fonctions hydroxy entre **1** et **2**, permet d'étendre le mécanisme de réduction décrit ci-dessous aux énols $\alpha$ oxo. Le tautomère énol, ionisé ou non de **5** est stable quel que soit le pH; aussi l'étude spectrophotométrique ultraviolette en fonction du pH des bandes principales de **5** et de son anion **5**$^-$ permet-elle de déterminer le pKa de l'équilibre acide-base énol/énolate.

(i) **5** : $\varepsilon$ = 11 600 et 18 000 à 335 et 245 nm; épaulements : $\varepsilon_e$ = 4 600 et 8 900 à 406 et 254 nm.

(ii) **5**$^-$ : $\varepsilon$ = 3 400, 14 500 et 38 000 à 420, 340 et 221 nm; épaulements : $\varepsilon_e$ = 12 000 et 8 700 à 364 et 350 nm. Trouvé : $pK_a$ = 5,10 (points isobestiques à 421, 370, 328, 265 et 256 nm).

**5** présente une vague de réduction biélectronique, d'intensité constante dans tout le domaine de pH. L'enregistrement des courbes voltampérométriques par voltamétrie cyclique montre que le transfert biélectronique associé à cette vague est irréversible, quel que soit le pH et la vitesse de balayage. Les variations des potentiels de demi-vague en fonction du pH déterminent un graphe pratiquement superposable à celui obtenu pour **2**.

Les électrolyses au palier de la vague de réduction consomment 2 F par mole de **5** ($E_c$ = − 950 mV à pH 7,0). Le spectre ultraviolet de la solution réduite est analogue à ceux décrits au cours de la réduction de **1** ou de **2** et permet d'écrire le schéma global de réduction suivant :




**6** est oxydable et présente en tampon MacIlvaine et dans la soude diluée une vague d'oxydation biélectronique dont le potentiel de demi-vague varie linéairement avec le pH selon l'équation générale E 1/2 mVecs = 310-58 pH (pour pH > 3,20; E 1/2 = − 500 mV dans la soude N). Par électrolyse anodique ou oxydation à l'air, on observe, quel que soit le pH, la formation quantitative de **5**.

CONCLUSION. — Cette étude a permis de montrer que les comportements électrochimiques de **1**, **2** et **5** sont analogues et conduisent après passage de 2 F, à des espèces di **6** ou trihydroxylées **3** dont les propriétés physicochimiques en solution sont très voisines. Les propriétés électrochimiques de ces composés carbonylés α-β insaturés, s'expliquent par la structures quinonique du noyau de la phénalènone. Les valeurs de potentiel de demi-vague cathodique sont indépendantes du nombre d'hydroxyles dans le groupement −C(R)=C(R)−CO−. Par contre, la stabilité et l'oxydabilité des dérivés réduits augmente avec le nombre de fonctions hydroxyles comme l'illustrent les valeurs de potentiel de demi-vague anodique : −680 mV pour **3**; −500 mV pour **6**; −310 mV pour le dérivé dihydro de **1** dans la soude normale.

TABLEAU III

| pH | Demi-réaction redox | E 1/2 mVecs |
|---|---|---|
| 7....... | $2^- + 2e + 2H^+ \rightarrow 3^-$ | −860 |
| | $3^- - 2e - 2H^+ \rightarrow 2^-$ | −244 |
| | $5^- + 2e + 2H^+ \rightarrow 6^-$ | −850 |
| | $6^- - 2e - 2H^+ \rightarrow 5^-$ | −96 |
| 13...... | $2^- + 2e + 2H^+ \rightarrow 3^-$ | −1350 |
| | $3^- - 2e - 2H^+ \rightarrow 2^-$ | −616 |
| | $5^- + 2e + 2H^+ \rightarrow 6^-$ | −1350 |
| | $6^- - 2e - 2H^+ \rightarrow 5^-$ | −444 |

Il faut souligner que si le noyau phénalène confère à ces composés α oxo — β insaturés une structure proche des quinones, les couples redox étudiés sont irréversibles comme le montrent les valeurs de potentiel de demi-vague rassemblées dans le tableau III.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) G. ERRERA, *Gazz. Chim. Ital.*, 41, 1913, p. 583 et 594.

(2) M. B. FLEURY et J.-C. DUFRESNE, *Electrochim. Acta* (à paraître).

*Laboratoire de Chimie physique organique*
*de la Faculté des Sciences de l'Université de Rouen,*
*Boulevard de-Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur et avec programmation du gradient longitudinal de température positif durant l'inversion.* Note (*) de MM. **Ramdan Belabbes** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Gaston Charlot.

Une nouvelle méthode de chromatographie utilisant le « backflushing » est présentée.

Durant le sens direct du gaz vecteur, la chromatographie est isotherme durant le temps $t_{bf}$. Au temps $t_{bf}$, le sens du gaz vecteur est inversé, et simultanément est mise en route une programmation du gradient longitudinal positif de température. La vitesse d'élévation du gradient est constante et la sortie de la colonne à la température la plus élevée. Ce gradient de température est réalisé avec un fil résistant enroulé autour de la colonne de façon convenable.

La méthode permet de retrouver l'avantage de l'inversion qui est de pouvoir séparer en sens direct, les composés très volatils et d'éluer en sens inverse à basse température, les composés les moins volatils. L'intérêt supplémentaire réside dans le fait que la colonne conserve une efficacité assez importante dans le sens inverse qui permet ainsi de séparer quelque peu les composés les moins volatils.

La chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur isotherme permet d'éluer avec le sens direct et durant le temps d'inversion les composés les plus volatils d'un mélange; dès que le temps d'inversion est écoulé, le sens du gaz vecteur est inversé et les solutés les moins volatils ressortent de la colonne presque regroupés. L'avantage de cette méthode

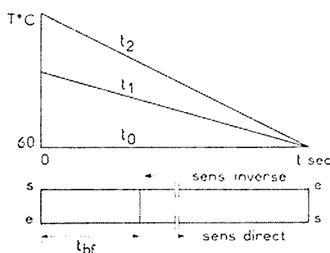



Fig. 1. — Schéma de la colonne.

est que le temps de rétention des solutés les moins volatils est légèrement inférieur au double du temps d'inversion, quelle que soit la volatilité de ces solutés. Ainsi, cette méthode permet de doser la quantité de produits peu volatils dans un mélange, à une température très basse [(1), (2)].

Dans de nombreux cas d'analyse, l'opérateur peut être intéressé aussi par la détermination de la nature des composés peu volatils. Et ainsi, il se superpose le problème de la séparation des composés peu volatils durant le sens inverse de la chromatographie avec inversion.

Nous proposons une méthode permettant d'atteindre cet objectif: la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur et avec programmation du gradient longitudinal positif de température durant l'inversion.

Le principe de cette méthode est :

Durant le sens direct du gaz vecteur et pendant le temps d'inversion $t_{bf}$, la température de la colonne est constante et les solutés les plus volatils sont élués de façon classique.

Dès que le temps $t_{bf}$ est atteint, on réalise simultanément l'inversion du sens du gaz vecteur et la programmation du gradient longitudinal positif de température.

Nous avons choisi une vitesse d'élévation du gradient longitudinal de température constante. D'autre part, le gradient est tel que la sortie de la colonne durant l'inversion est portée à la température la plus élevée, la température de l'entrée de la colonne demeurant constante (*fig* 1).

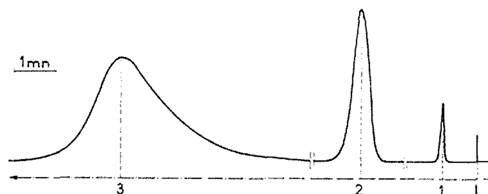



Fig. 2. — Chromatographie avec inversion isotherme.
1 : air; 2 : pentane; 3 : hexane + heptane + nonane; $t_{bf}$ = 784 s.

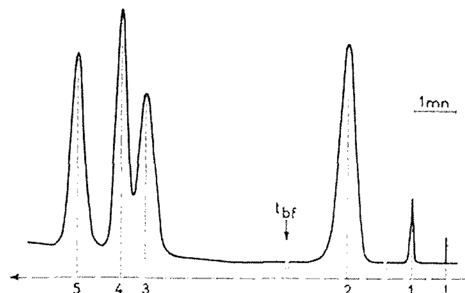



Fig. 3. — Chromatographie avec notre méthode.
1 : air; 2 : pentane; 3 : nonane; 4 : heptane; 5 : hexane; $t_{bf}$ = 784 s.

Réalisation expérimentale. — Chromatographe : «Perkin-Elmer» F 7 équipé de la vanne « backflushing ».

Colonne : acier inoxydable de longueur 2 m et diamètre intérieur 4,65 mm.

Phase stationnaire : squalane (20 %) sur célite R 45 /60 mesh, poids 18,54 g.

Réalisation du gradient longitudinal de température avec un fil résistant de 41 Ω/m gainé de matière plastique isolante. Ce fil résistant est enroulé autour de la colonne de telle sorte que la longueur de fil par unité de longueur de la colonne varie le long de celle-ci selon une progression arithmétique [3]. A la sortie de la colonne, la longueur de fil chauffante enroulé par centimètre de colonne est égale à 2,95 cm, et la raison de la progression est égale à 0,015 cm de fil chauffant par centimètre de colonne, de telle sorte qu'il n'y a pas d'enroulement de fil à l'entrée de la colonne. La programmation linéaire du gradient longitudinal de température est réalisée en alimentant le fil chauffant avec une tension électrique dont la loi de croissance est déterminée expérimentalement.

Solutés injectés : *n*-pentane élué dans le sens direct ; *n*-hexane, *n*-nonane et *n*-heptane dans le sens inverse.

Température initiale de la colonne : 60°C.

Vitesse de programmation du gradient longitudinal : 0,1°C/m/s.

Débit du gaz vecteur : 48,4 $cm^3$/mn.

Temps d'inversion choisi : 784 s.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Tout d'abord, nous représentons dans le tableau I les temps de rétention des solutés (en secondes) élués en chromatographie classique avec notre colonne à 60°C. Les temps de rétention marqués d'un astérisque sont extrapolés en utilisant la relation linéaire

$$\log (t_r - t_{gv}) = A (n\, CH_2),$$

dans laquelle : $t_r$ et $t_{gv}$ représentent les temps de rétention du soluté et du gaz vecteur et $n\, CH_2$ est le nombre de groupements $CH_2$.

TABLEAU I

*Temps de rétention en chromatographie classique*

| Air | *n*-pentane | *n*-hexane | *n*-heptane | *n*-nonane |
|---|---|---|---|---|
| 50,5 | 398 | 950 | 2 370* | 13 300* |

Dans le tableau II, nous avons réuni les valeurs du temps de rétention $t_r$ des solutés élués avec la chromatographie avec inversion classique et avec notre méthode, avec la même valeur du temps d'inversion $t_{bf}$.

TABLEAU II

*Valeurs des temps obtenus en chromatographie avec inversion classique* (1) *et avec notre méthode* (2)

| | Pentane | Hexane | Heptane | Nonane |
|---|---|---|---|---|
| (1)....... | 396 | 1 374 | 1 374 | 1 374 |
| (2)....... | 398 | 1 074 | 1 016 | 980 |

Enfin, nous présentons les chromatogrammes du mélange d'alcanes élué d'une part en chromatographie avec inversion classique (*fig.* 2) et d'autre part avec notre méthode (*fig.* 3). Nous constatons ainsi que notre méthode permet d'atteindre les objectifs suivants : réduire le temps de rétention des solutés, réaliser une séparation notable des solutés qui ont subi l'inversion du sens du gaz vecteur.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) R. VILLALOBOS, R. O. BRACE et J. JOHNS, *Int. Sym. Gas Chromatography*, 2nd, June 1959, Academic Press, New York.

(2) J. M. VERGNAUD, E. DEGEORGES et J. NORMAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1904.

(3) M. COUDERT, J. LARRAT et J. M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 58, 1971, p. 159.

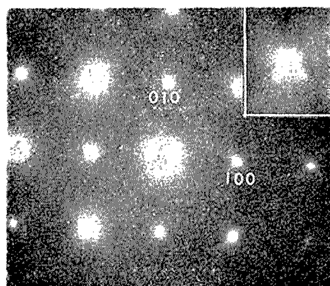
*U. E. R. de Sciences,*
*Département de Chimie,*
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

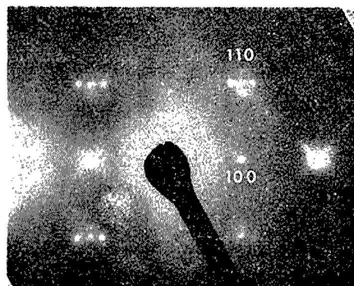
MÉTALLOGRAPHIE. — *Apparition d'une phase ordonnée dans* NiAl *au voisinage de la composition* $Ni_{0,6}Al_{0,4}$. Note (*) de M. **Alain Lasalmonie**, présentée par M. Robert Legendre.

Le composé $Ni_{0,5}Al_{0,5}$ possède une structure cubique B 2. Lorsque ce composé est enrichi en nickel, les atomes de nickel en excès se placent sur les sites de l'aluminium. Une étude en microscopie électronique d'échantillons, dont la composition était voisine de $Ni_{0,6}Al_{0,4}$, a montré que les atomes en excès devaient s'ordonner avec le réseau. Les observations faites sont compatibles avec l'hypothèse d'une précipitation dans les plans (112), de domaines ordonnés ayant la forme de petits disques.

Le composé NiAl possède un large domaine d'existence, qui s'étend environ de 43 à 70 atomes % de nickel.

Entre 43 et 57 at %, la structure cristallographique est cubique B 2 (phase β du type CsCl); elle est stable à toute température. Dans les composés plus riches en nickel, on observe, à basse température, une transformation martensitique dont la température Ms




(*a*) (*b*)

Fig. 1 *a*. — Diffraction; faisceau parallèle à ⟨ 001 ⟩.
Fig. 1 *b*. — Diffraction; faisceau légèrement écarté de ⟨ 001 ⟩.

est fonction de la composition [(1), (2)]. La martensite est tétragonale; selon certains auteurs (3) sa structure est d'un type LIo modifié : les atomes de nickel en excès (par rapport à la composition stœchiométrique), qui se substituent aux atomes d'aluminium, s'ordonnent dans le réseau. Dans cette hypothèse, l'ordre doit se retrouver dans la phase β dont est issue la martensite.

La présence de cette phase ordonnée hypothétique n'a jamais pu être confirmée, elle est même contestée par certains chercheurs (4).

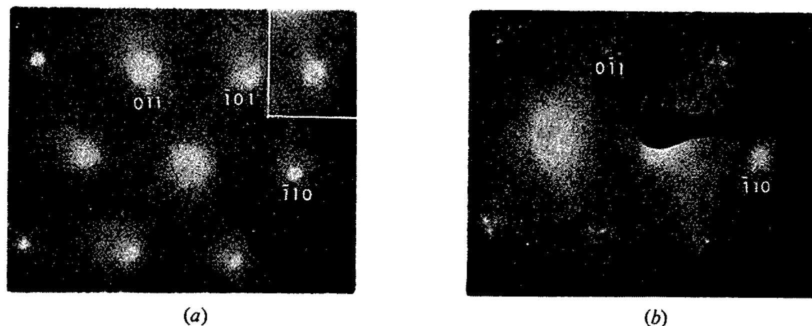
Nous présentons dans cette Note quelques observations, faites sur différents composés dont les compositions étaient comprises entre $Ni_{0,595}Al_{0,405}$ et $Ni_{0,622}Al_{0,378}$. Après un recuit à 1 100°C sous argon, suivi d'un refroidissement lent, ces échantillons ont été examinés en microscopie électronique par transmission.

Résultats expérimentaux. — Dans la gamme de concentrations considérée, la température de transformation martensitique était inférieure à 0°C (2).

Nous avons effectivement vérifié à l'aide de clichés de diffraction, que tous les composés avaient, à l'ambiante, la structure β.

Ainsi, sur les figures 1 *a* et 2 *a*, nous avons reporté des clichés qui représentent respectivement les plans (001) et (111) du réseau réciproque de la structure β.

Chacune de ces figures comporte un agrandissement d'une tache de diffraction; on s'aperçoit que de chaque tache partent des traînées d'intensité diffusée parallèles aux directions ⟨ 110 ⟩ du plan du réseau réciproque considéré; l'intensité de ces traînées,




(*a*) (*b*)

Fig. 2 *a*. — Diffraction; faisceau parallèle à ⟨ 111 ⟩.
Fig. 2 *b*. — Diffraction; faisceau légèrement écarté de ⟨ 111 ⟩.

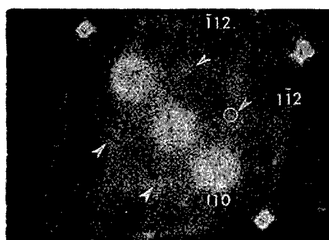



Fig. 3. — Diffraction; faisceau proche de ⟨ 110 ⟩. La tache (001) est très faiblement visible.

normales au faisceau incident, est faible, et elle ne présente aucun maximum entre les taches du réseau β; on constate qu'une intensité beaucoup plus forte est diffusée dans les autres directions ⟨ 110 ⟩; ainsi lorsque l'on incline légèrement le faisceau incident par rapport aux axes ⟨ 001 ⟩ et ⟨ 111 ⟩ (*fig.* 1 *b* et 2 *b*) voit-on apparaître des satellites intenses qui sont l'intersection, avec le plan du cliché, de ces traînées issues des différents nœuds du réseau réciproque.

Outre les traînées ⟨ 110 ⟩, nous avons observé des traînées parallèles à ⟨ 112 ⟩; ces dernières se distinguent assez nettement des précédentes : elles gardent en effet une intensité appréciable quand elles sont dans le plan d'observation (*fig.* 3).

De plus, sur la figure 3 où le faisceau est proche d'un axe ⟨ 110 ⟩, on constate qu'il existe des maximums d'intensité aux intersections de ces traînées (indiquées par des flèches) c'est-à-dire au point ($1/2$, $\bar{1}/2$, 1) et à ses équivalents dans le réseau β. Une image en champ sombre, obtenue en sélectionnant la tache ($1/2$, $\bar{1}/2$, 1) révèle la présence de fines particules ayant un diamètre d'environ 40 Å (*fig.* 4).

La figure 5 est un exemple d'image obtenue à partir du faisceau transmis. On observe un type de contraste particulier évoquant un tissu. Ce contraste que l'on qualifie usuellement de « tweed » est caractéristique d'un matériau cubique contenant une forte fraction

volumique de domaines introduisant une distorsion tétragonale, et dont les positions sont corrélées sur de grandes distances.

Interprétation des résultats. — Les domaines visibles sur la figure 4, et qui sont à l'origine du contraste « tweed » peuvent être du même type que les zones de Guinier-Preston dans les alliages Cu-Be [5]. Ils correspondraient donc à une préprécipitation. Le

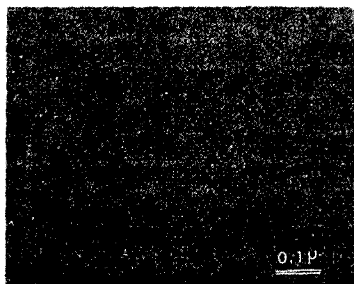



Fig. 4



Fig. 5

Fig. 4. — Image en champ sombre sur le faisceau (1/2, $\bar{1}$/2, 1).
Fig. 5. — Image en champ clair. Contraste « tweed ».

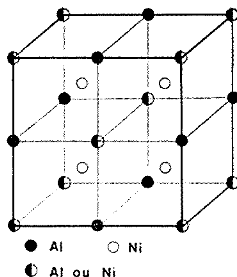



Fig. 6. — Structure ordonnée proposée par Rosen et Goebel [3].

seul composé susceptible de précipiter dans la phase β serait $Ni_3Al$; la fraction volumique élevée de petites particules est incompatible avec une telle précipitation; d'autre part, les maximums observés sur les traînées ⟨112⟩ ne correspondent pas à des taches de diffraction de $Ni_3Al$. Ceci nous a conduit à écarter l'éventualité d'une telle précipitation. De plus, nous avons constaté que la structure des échantillons dépendait peu de la vitesse de refroidissement depuis la température de recuit : les traînées d'intensité diffusée et le contraste « tweed » subsistaient après que les échantillons aient subi une trempe depuis 1 100°C. La formation des domaines ne fait donc pas intervenir une diffusion d'atomes sur de très grandes distances mais simplement des déplacements à très courte distance.

Une transformation prémartensitique peut donner lieu à des effets de diffraction analogues à ceux que nous avons observés et faire apparaître des striations sur les images [6]; comme nous n'avons constaté aucune différence dans l'intensité des traînées de diffusion, si l'on examinait les échantillons à une température voisine de Ms ou plusieurs centaines de degrés au-dessus, nous avons écarté l'hypothèse d'une instabilité prémartensitique.

Les phénomènes observés sont, par contre, compatibles avec une transformation désordre-ordre, se produisant par un mécanisme de décomposition continue (7). Les particules mises en évidence sur la figure 4, seraient alors des domaines ordonnés ayant la forme de petits disques. En raison de la faible épaisseur de ces disques, le réseau réciproque de la phase ordonnée est constitué de traînées et non de points. Seules les traînées ⟨ 112 ⟩ peuvent provenir d'un effet de forme; nous en concluons que les petits disques ordonnés ont leur normale parallèle à ⟨ 112 ⟩. Le contraste « tweed » s'explique par l'interaction entre les champs de déplacement dus aux différents domaines, son interprétation exacte suppose une connaissance précise des distorsions introduites par chaque domaine et de la répartition spatiale des zones ordonnées (8).

Les diffractions que nous avons faites ne nous permettent pas actuellement de préciser la structure de la phase ordonnée; toutefois, les maximums d'intensité existant sur les traînées ⟨ 112 ⟩ (*fig.* 3), correspondent à des taches prévues par Rosen et Goebel (3) pour la structure décrite sur la figure 6.

Les traînées d'intensité diffusée ⟨ 110 ⟩ sur lesquelles nous n'avons trouvé aucun maximum sont vraisemblablement la conséquence des contraintes élastiques existant dans la phase β désordonnée.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) A. Ball, *Metal Science Jal.*, 1, 1967, p. 47.

(2) J. L. Smialek et R. F. Hehemann, *Met. Trans.*, 4, 1973, p. 1571.

(3) S. Rosen et J. A. Goebel, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 722.

(4) K. Enami, S. Nenno et K. Shimizu, *Trans. J. I. M.*, 14, 1973, p. 161.

(5) L. E. Tanner, *Phil. Mag.*, 14, 1966, p. 111.

(6) G. D. Sandrock, A. J. Perkins et R. F. Hehemann, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 2769.

(7) L. E. Tanner et H. J. Leamy, in *Order-Disorder Transformations in Alloys*, Ed. H. Varlimont, Springer-Verlag, 1974, p. 180.

(8) P. J. Fillingham, H. J. Leamy et L. E. Tanner, in *Electron Microscopy and Sructure of Materials*, Ed. G. Thomas, 1971, p. 163.

*ONERA,*
*29, avenue de la Division-Leclerc,*
*92320 Châtillon.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Spectrométrie de masse à haute température. Détermination des énergies d'atomisation des molécules* $Si_2$, $Si_3$, $Al_2$, AlSi *et* $AlSi_2$. Note (*) de MM. **Christian Chatillon, Michel Allibert** et **André Pattoret**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les espèces gazeuses en équilibre avec l'alliage Al-Si ont été étudiées par spectrométrie de masse, de 1 585 à 1 840 K. La molécule gazeuse $AlSi_2$ a été identifiée. Les énergies d'atomisation des molécules gazeuses

$$Si_2\ (\Delta H^0_{0\,\mathrm{Atom}} = 77{,}2 \pm 2{,}4\ \mathrm{kcal/mole}),\quad Si_3\ (\Delta H^0_{0\,\mathrm{Atom}} = 176{,}1 \pm 3{,}5\ \mathrm{kcal/mole}),$$

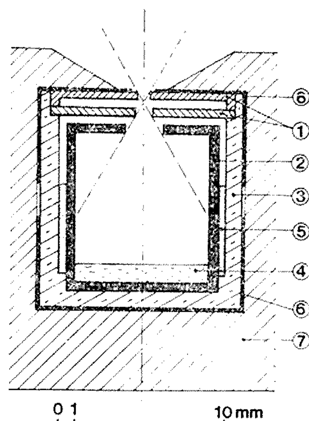
$$AlSi\ (\Delta H^0_{0\,\mathrm{Atom}} = 59 \pm 3\ \mathrm{kcal/mole}),\quad AlSi_2\ (\Delta H^0_{0\,\mathrm{Atom}} = 150 \pm 5\ \mathrm{kcal/mole})$$

et

$$Al_2\ (\Delta H^0_{0\,\mathrm{Atom}} = 40 \pm 3{,}6\ \mathrm{kcal/mole})$$

ont été déterminées.

L'étude thermochimique de la phase gazeuse du système Al-Si a été effectuée par spectrométrie de masse. La méthode et l'appareillage utilisés ont été décrits précédemment ([1]). Un analyseur de répartition d'intensité dans le jet moléculaire a été adjoint. Il permet de distinguer les espèces, de même rapport masse/charge, provenant d'évaporations parasites




Cellule d'effusion à collimateur.

(1) Collimateurs en graphite dense; (2) Cellule en carbone vitreux; (3) Conteneur en molybdène; (4) Alliage AlSi; (5) Clinquant en tantale; (6) Chemise en tantale; (7) Enveloppe isotherme en graphite dense.

et celles venant directement de l'orifice d'effusion ([2]). L'étude théorique des évaporations parasites et les observations effectuées grâce à l'analyseur, ont conduit à utiliser des cellules munies de couvercles collimateurs (*fig.*); ils contribuent notamment à éliminer l'évaporation parasite consécutive à la diffusion de surface des constituants de la phase étudiée

le long des parois de la cellule d'effusion et au voisinage de son orifice. De plus, l'observation des espèces peu abondantes [AlSi] et [$Al_2$], nécessitant l'élimination totale de certaines impuretés volatiles non séparées en masse (notamment Fe, Cr, Mn); nous avons choisi des matériaux très purs pour constituer l'alliage de base (Al-Si < 10 % atome Al) ainsi que les cellules d'effusion et leurs enveloppes. Le choix de graphite dense comme matériau pour l'enveloppe présente en outre l'avantage de supprimer les évaporations parasites de $Al_2O$ pouvant conduire par fragmentation à l'ion $Al_2^+$ ([3]). Le pouvoir séparateur utilisé ($M/\Delta M$ = 1 300 à 10 % de vallée), ainsi que l'énergie d'ionisation choisie (14 eV) permettent de séparer les espèces minérales observées de celles du gaz résiduel, tout en conservant une sensibilité convenable. Les espèces observées sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I

| Ions observés | Potentiels d'apparition (eV) Observés | Connus | Molécules parentes | Rapports d'intensité ionique à 1 795 K |
|---|---|---|---|---|
| $Al^+$ | 6 ± 0,2 | 5,98 ([4]) | Al | 5,28 |
| $Si^+$ | 8,2 ± 0,2 | 8,15 ([4]) | Si | 1 |
| $Si_2^+$ | 7,4 ± 0,3 | 7,3 ([5]) | $Si_2$ | 0,030 |
| $Si_3$ | 8,2 ± 0,3 | 8 ([5]) | $Si_3$ | 0,015 |
| $Si_2C^+$ | – | 9,1 ([5]) | $Si_2C$ | 0,010 |
| $AlSi^+$ | 6 ± 0,3 | 6,5 ([3]) | AlSi | $2,17.10^{-3}$ |
| $SiC_2^+$ | – | 10,2 ([5]) | $SiC_2$ | $3,88.10^{-4}$ |
| $AlSi_2^+$ | 7,5 ± 0,4 | – | $AlSi_2$ | $1,30.10^{-5}$ |
| $Al_2^+$ | 5,6 ± 0,3 | 6 ([3]) | $Al_2$ | $3,42.10^{-5}$ |

La détermination des enthalpies de réaction est effectuée par des traitements numériques dérivant des second et troisième principes de la thermodynamique ([1]).

Pour l'étalonnage des pressions, le rendement du détecteur à multiplicateur d'électrons secondaires a été admis comme étant proportionnel à $M^{-1/2}$; les intensités ioniques étant ramenées au maximum d'efficacité d'ionisation les rapports de sections efficaces d'ionisation ont été estimés sur la base de $\sigma_{Al}$ et $\sigma_{Si}$ selon ([6]), $\sigma_{x_2} = 1,5\,\sigma_x$, $\sigma_{x_3} = 2\,\sigma_x$ et $\sigma_{x_2y} = (2/3)\,(2\,\sigma_x + \sigma_y)$ ($x$ et $y$ représentent les différents atomes constituant la molécule).

Les fonctions thermodynamiques utilisées dans les calculs proviennent des tables Janaf ([8]) pour [Al], [Si], (Si), [$Si_2$] et [$Si_3$], des valeurs proposées par Uy et Drowart ([9]) et Stearns et Kohl ([3]) pour [$Al_2$] et [AlSi]. En l'absence de données spectroscopiques pour la molécule nouvelle identifiée $AlSi_2$, les paramètres ont été estimés pour une configuration linéaire assymétrique Si-Si-Al. Les distances interatomiques Si-Si et Si-Al ont été fixées selon les molécules diatomiques. Les constantes de forces de rappel ont été prises d'après les molécules [AlSi] et [$Si_2$] pour les vibrations selon l'axe de la molécule et d'après [$Si_3$] pour la vibration de déformation. L'état électronique fondamental $2\,\pi$ a été retenu parmi les possibilités de couplage des états électroniques des atomes ([13]). Les fonctions thermodynamiques sont calculées à partir d'un modèle de forces de valence ([13]) à partir des paramètres :

$$d_{Si\text{-}Si} = 2{,}246\,\text{Å}, \qquad d_{Al\text{-}Si} = 2{,}36\,\text{Å}, \qquad \omega_1 = 616\ \text{cm}^{-1},$$

$$\omega_3 = 356\ \text{cm}^{-1}, \qquad \omega_2 = 192\ \text{cm}^{-1}\ \text{(doublement dégénérée)}, \qquad g_i = 4.$$

elles conduisent aux valeurs suivantes :

| T (K) | 1 500 | 1 600 | 1 700 |
|---|---|---|---|
| $-\frac{G^0_T - H^0_0}{T}$ $[AlSi_2]$ (± 1 u. e.) (cal. $mol^{-1}.K^{-1}$) | 75,54 | 76,45 | 77,30 |
| $H^0_T - H^0_0$ $[AlSi_2]$ (kcal. $mol^{-1}$) | 20,53 | 22,03 | 23,53 |
| T (K) | 1 800 | 1 900 | 2 000 |
| $-\frac{(G^0_T - H^0_0)}{T}$ | 78,09 | 78,84 | 79,52 |
| $H^0_T - H^0_0$ | 25,00 | 26,46 | 27,95 |

Les résultats déduits des mesures sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

| Équilibres étudiés | Intervalle T (K) | $\Delta H^0_0$ (*r*) (kcal. $mole^{-1}$) (**) | $\Delta H^0_{0\ Atom}$ (kcal. $mole^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| (Si) + [Si] ⇌ $[Si_2]$ | 1 532-2 140 | III : 29,5 ± 1,9 | 77,2 ± 2,4 |
| | | II : 31,7 ± 3,0 | 75,0 ± 3,2 |
| $[Si_2]$ ⇌ 2 [Si] | » | II : 75,5 ± 3,0 | 75,5 ± 3,2 |
| 2 (Si) + [Si] ⇌ $[Si_3]$ | 1 532-2 140 | III : 37,3 ± 3,5 | 176,1 ± 3,7 |
| | | II : 44,9 ± 4,0 | 168,5 ± 4,3 |
| $[Si_3]$ ⇌ 3 [Si] | » | II : 169,3 ± 4,0 | 169,3 ± 4,0 |
| [Si] + $[Si_3]$ ⇌ 2 $[Si_2]$ | » | III : 21,9 ± 2,1 | 176,3 ± 3,1 |
| | | II : 18,4 ± 3,0 | 172,8 ± 3,4 |
| [AlSi] + [Si] ⇌ $[Si_2]$ + [Al] | 1 585-1-841 | III : − 18,2 ± 2,0 | 59,0 ± 3,1 |
| | | II : − 17,3 ± 2,5 | 59,9 ± 3,5 |
| [AlSi] ⇌ [Al] + [Si] | » | II : 61,0 ± 3,0 | 61,0 ± 3,0 |
| [AlSi] + $[Si_2]$ ⇌ $[Si_3]$ + [Al] | » | III : − 39,2 ± 2,1 | 59,7 ± 4,4 |
| | | II : − 33,8 ± 2,5 | 65,1 ± 5,0 |
| $[AlSi_2]$ + [Si] ⇌ [Al] + $[Si_3]$ | 1 632-1 795 | III : − 25,7 ± 2,1 | 150,4 ± 4,0 |
| | | II : − 26,7 ± 2,5 | 149,4 ± 5,0 |
| $[AlSi_2]$ ⇌ [Al] + 2 [Si] | » | II : 144,7 ± 6,0 | 144,7 ± 6,0 |
| $[AlSi_2]$ ⇌ [Al] + $[Si_2]$ | » | II : 67,1 ± 6,0 | 144,3 ± 6,5 |
| $[Al_2]$ + [Si] ⇌ [AlSi] + [Al] | 1 632-1 795 | III : − 18,7 ± 2,0 | 40,3 ± 3,6 |
| $Al_2]$ + $[Si_2]$ ⇌ 2 [AlSi] | » | III : − 1,4 ± 2,0 | 38,6 ± 4,6 |

$\Delta H^0_{0\ Atom}$ retenues (kcal. $mole^{-1}$) (*) : 77,2 ± 2,4 ($Si_2$); 176,1 ± 3,5 ($Si_3$); 59 ± 3,0 (AlSi); 150 ± 5 ($AlSi_2$) et 40 ± 3,6 ($Al_2$).

(*) $\Delta H^0_{0\ Subl\ \langle Si \rangle}$ = 106,7 selon ([8]).

(**) Traitements selon le second (II) et le troisième (III) principe de la thermodynamique ( ) : liquide [ ] : gaz.

Les équilibres observés entre le silicium gazeux et ses polymères conduisant à des énergies d'atomisation supérieures à celles retenues dans les tables ([8]), les grandeurs $\Delta H^0_{0\ Atom}$ $[Si_2]$ = 77,2 ± 2,4 et $\Delta H^0_{0\ Atom}$ $[Si_3]$ = 176,1 ± 3,5 ont été reprécisées à partir de silicium par équilibre dans un creuset de SiC. Ces valeurs ont été insérées dans les différents cycles thermodynamiques conduisant aux énergies d'atomisation des molécules AlSi, $AlSi_2$ et $Al_2$.

La valeur obtenue pour $\Delta H^0_{0\,\text{Atom}}$ [$Si_2$] est compatible avec la valeur spectroscopique la plus élevée proposée ([8]); celle obtenue pour $\Delta H^0_{0\,\text{Atom}}$ [$Al_2$] supérieure à celle déterminée par Stearns et Kohl ([3]), proche de celle déterminée par Uy et Drowart ([9]), est également compatible avec la valeur spectroscopique ([10]). La règle de Pauling ([14]) rend correctement compte des différentes valeurs $\Delta H^0_{0\,\text{Atom}}$ [$Al_2$], $\Delta H^0_{0\,\text{Atom}}$ [$Si_2$] et $\Delta H^0_{0\,\text{Atom}}$ [AlSi].

L'enthalpie d'atomisation de [AlSi] est nettement supérieure à la valeur proposée par Stearns et Kohl ([3]). En effet, dans l'équilibre étudié par ces derniers, soit



$$[Al]+[Si_2C]+\langle C\rangle \rightleftarrows [AlSi]+[SiC_2],$$

l'activité du carbone ne peut être égale à l'unité, $\langle$ SiC $\rangle$ formant une couche couvrante compacte à l'intérieur du creuset en graphite dense comme l'a montré Pérakis ([11]). Le calcul de l'activité du carbone, à partir du diagramme de phases Si-C ([12]), permet d'estimer l'énergie d'atomisation de [AlSi] déduite de cet équilibre à 65,8 ± 7,2 kcal/mole, valeur maximale.

Pour $AlSi_2$, molécule que nous avons identifiée, les traitements selon les second et troisième principes sont en bon accord et nous proposons une énergie d'atomisation de 150 ± 5 kcal/mole.

(*) Séance du 12 mai 1975.

([1]) J. PERAKIS, C. CHATILLON et A. PATTORET, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1357.
([2]) C. CHATILLON, M. ALLIBERT et A. PATTORET, Rapport LTPCM-1975-TM-01, ENSEEG, B. P. n° 44, 38401 Saint-Martin-d'Hères.
([3]) C. A. STEARNS et F. J. KOHL, *High Temp. Science*, 5, 1973, p. 113-127 et Rapport NASA-TN-D-7123, 1972.
([4]) V. I. VEDENEYEV, L. V. GURVICH, V. N. KONDRAT'YEV, V. A. MEDVEDEV et YE. L. FRANKEVICH, *Bond Energies, Ionzation Potentials and Electron Affinities* Ed. London Edward Arnold Ltd, Londres 1966.
([5]) J. DROWART, G. DE MARIA et M. G. INGHRAM, *J. Chem. Phys.*, 29 (5), 1958, p. 1015; G. VERHAEGEN, F. E. STAFFORD, et J. DROWART, *J. Chem. Phys.*, 40, (6), 1964, p. 1622.
([6]) J. B. MANN, *J. Chem. Phys.*, 46 (5), 1967, p. 1646.
([7]) M. G. INGHRAM et J. DROWART, dans *Proc. Int. Symp. on High Temp. Techn.*, Ed. McGraw Hill Book Co., Inc. New York, 1960, p. 219.
([8]) JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Company, Midland, Michigan (distribué par Clearinghouse for Federal, Scientific and Technical Information), 2e édition, U. S. A., 1971.
([9]) O. M. UY, et J. DROWART, *Trans. Farad. Soc.*, 67, 1971, p. 1293.
([10]) A. G. GAYDON, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 3e édition, Ed. CHAPMAN and HALL, Londres, 1968.
([11]) J. PERAKIS, *Thèse de Docteur-Ingénieur* à l'Université scientifique et médicale de Grenoble, 1973.
([12]) R. P. ELLIOT, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, Ed. McGraw-Hill Book Reinhold Cy., Londres, 1965, p. 227-229.
([13]) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Cy, I, 1961; II, 1960. et III, 1966.
([14]) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press (1967), Ithaca, New York.

C. C. et M. A. :
*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S. (L. A. 29)-E. N. S. E. E. G*,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin-d'Hères;*

A. P. :
*Commissariat à l'Énergie atomique*,
DMECN/DEC Pu./SEAMA,
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur des conformations en double hélice du poly-*D-L-*glutamate de benzyle alterné.* Note (*) de MM. **Frédéric Heitz, Bernard Lotz** et **Gérard Spach** présentée par M. Georges Champetier.

Le poly-D-L-glutamate de benzyle alterné est un modèle de la gramicidine A dont la structure n'est pas encore totalement élucidée. En plus des conformations $\beta_{DL}$, $\alpha_{DL}$, $\pi_{DL}$ déjà mises en évidence, trois nouvelles conformations hélicoïdales ont été trouvées. Les observations ont été interprétées sur la base d'hélices doubles à deux chaînes comportant un canal intérieur et dont le diamètre parait dépendre de la dimension des molécules des solvants.

Le poly-D-L-glutamate de benzyle régulièrement alterné (PDLGB) peut exister, à l'état solide, dans plusieurs conformations ordonnées. Outre une structure $\beta_{DL}$ ou $\beta$ polaire obtenue avec un échantillon de faible masse moléculaire ([1]), plusieurs formes hélicoïdales ont été observées récemment, à savoir : deux hélices du type $\alpha$ à motif de répétition monopeptidique, l'hélice $\alpha_{DL}$ (nombre de motifs par tour $n = 3,8$; projection d'un motif sur l'axe de l'hélice $h = 1,47$ Å) et l'hélice $\omega$ ($n = 4,0$; $h = 1,37$ Å) ainsi qu'une hélice spécifique aux poly-D-L-peptides strictement alternés, l'hélice $\pi_{DL}^4$ à motif de répétition dipeptidique ($n = 2,2$; $h = 2,326$ Å) ([2]). Cette dernière forme hélicoïdale, métastable à température ordinaire, est obtenue par chauffage de la forme $\alpha_{DL}$ sous vide à 120°C. En recuisant ces échantillons à 220°C nous avons observé la formation d'une nouvelle forme hélicoïdale qui, par dissolution puis évaporation du solvant, donne naissance à deux autres hélices dont les paramètres dépendent du solvant utilisé.

Les observations exposées dans cette Note ont été faites sur les échantillons $LD_{cat}$ II et $LD_{cat}$ III décrits ailleurs ([3]) et préparés selon une méthode préservant une stricte alternance des résidus de configuration opposée ([4]).

RÉSULTATS. — *a. Conformation après chauffage à* 220°C. — Le spectre d'absorption infrarouge d'un film dont la conformation initiale est $\alpha_{DL}$ ([2]) révèle, après chauffage de l'échantillon à 220°C sous vide et retour à température ambiante, d'importantes modifications par rapport aux spectres des formes $\alpha_{DL}$ et $\pi_{DL}$ (tableau I). En particulier

TABLEAU I

*Fréquence* (en $cm^{-1}$) *des bandes d'absorption dans l'infrarouge des formes* $\alpha_{DL}$, $\pi_{DL}$ et $\pi\pi^{5,6}$ *du PDLGB.*
(Entre parenthèses : sens du dichroïsme.)

| | $\alpha_{DL}$ | $\pi_{DL}$ | $\pi\pi^{5,6}$ |
|---|---|---|---|
| Amide A | 3 290 (parallèle) | 3 270 (parallèle) | 3 280 (parallèle) |
| Amide I | 1 665 (parallèle) | 1 645 (parallèle) | 1 632 (parallèle) + 1 690 (perpendiculaire) |
| Amide II | 1 550 (perpendiculaire) | 1 540 (très faible) | 1 536 (perpendiculaire) |

la bande amide I, située vers 1 630 $cm^{-1}$ avec un épaulement à 1 690 $cm^{-1}$, est caractéristique de structures en feuillets basées sur des conformations de chaînes étendues ([5]). Cependant, la diffraction des rayons X et celle des électrons indiquent un empaquettement hexagonal (paramètre $a = 18,2$ Å) ce qui suggère une conformation hélicoïdale. Sur des clichés de diffraction de fibres on observe deux réflexions proches du méridien

situées sur une strate correspondant à un espacement de 5,63 Å lié au pas de l'hélice. La première réflexion méridienne (à 4,02 Å) est liée à la projection de l'unité répétitive. Ces paramètres cristallographiques ne peuvent pas être raisonnablement interprétés sur la base d'hélices ne comprenant qu'une seule chaîne polypeptidique. Par contre, ils sont compatibles avec un modèle en double hélice ([6]), c'est-à-dire comportant deux chaînes. Dans une telle hélice, deux groupes carbonyle successifs d'une chaîne donnée pointent dans des directions opposées et sont liés par liaison hydrogène à des groupes NH de l'autre chaîne. Cette hélice est, comme l'hélice $\pi_{DL}^4$, spécifique aux poly-D-L-peptides alternés. Elle peut être conçue comme résultant de l'imbrication de deux hélices $\pi_{DL}$ étirées le long de l'axe de la chaîne. Reprenant la terminologie de Urry ([7]), qui caractérise les hélices par le nombre de résidus par tour, nous appellerons cette double hélice $\pi\pi^{5,6}$. Elle comporte en effet 2,8 unités dipeptidiques par tour et par chaîne, pour un pas de 11,26 Å (2 × 5,63 Å), la projection sur l'axe de l'hélice d'une unité étant de 4,02 Å. Alors que des doubles hélices formées de chaînes parallèles ou antiparallèles sont stériquement possibles, nos résultats de spectroscopie infrarouge, notamment l'épaulement à 1 690 $cm^{-1}$, suggèrent que les deux chaînes sont antiparallèles. Cet arrangement des chaînes, dont la densité électronique est très voisine, rend également compte de l'absence de réflexions sur la majorité des strates impaires, en particulier de la cinquième strate ($d = 11{,}26$ Å).

Enfin, les observations faites en lumière infrarouge polarisée sur des films orientés révèlent des rapports dichroïques compatibles avec ceux calculés à partir des coordonnées atomiques calculées par F. Colonna-Cesari (tableau II).

Tableau II

*Rapports dichroïques calculés et mesurés pour l'hélice* $\pi\pi^{5,6}$

| | Amide A | Amide I | Amide II |
|---|---|---|---|
| $D_{//}/D_{\perp}$ mesuré par planimétrie.................... | 2,46 | 1,95 | 0,75 |
| $D_{//}/D_{\perp}$ calculé à partir des coordonnées atomiques.. | 4,36 | 3,40 | 0,76 |

*b. Transconformation après dissolution.* — Lorsqu'un échantillon de structure en hélice $\pi\pi^{5,6}$ est dissous d'une part dans l'acétonitrile ou le chlorure de méthylène ou, d'autre part, dans le dioxanne ou le chloroforme, puis que ces solvants sont évaporés, les films formés ont des spectres d'absorption infrarouge comparables au spectre de l'hélice $\pi\pi^{5,6}$ du point de vue de la position des bandes d'absorption. Cependant, les clichés de diffraction des rayons X ou des électrons, bien qu'ils révèlent toujours un réseau hexagonal, montrent que les dimensions de l'empaquettement ont varié. De même les réflexions non équatoriales ne correspondent plus aux mêmes espacements (tableau III).

Tableau III

*Paramètres cristallographiques des doubles hélices*

| | $\pi\pi^{5,6}$ | $\pi\pi^{7,2}$ | $\pi\pi^{9,0}$ |
|---|---|---|---|
| *a*.................... | 18,2 Å | 22,6 Å | 24,7 Å |
| *n*.................... | 2,8 | 3,6 | 4,6 |
| *h* (dipeptide).......... | 4,02 Å | 2,95 Å | 2,26 Å |

*n*, nombre d'unités dipeptidiques par tour.
*h*, projection sur l'axe de l'hélice de l'unité peptidique.

En postulant, comme le suggère la spectroscopie infrarouge, que ces deux autres formes ont une structure similaire à celle de l'hélice $\pi\pi^{5,6}$, les résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : la première de ces deux formes, l'hélice $\pi\pi^{7,2}$ se déduit de l'hélice $\pi\pi^{5,6}$ par simple décalage des liaisons hydrogène pour former ainsi une double hélice comprenant 3,6 unités par tour alors que la seconde, l'hélice $\pi\pi^{9,0}$ se déduit de l'hélice $\pi\pi^{7,2}$ par un nouveau décalage des liaisons hydrogène et comprend 4,5 unités par tour.

Cette conclusion est en accord avec la spectroscopie infrarouge en lumière polarisée qui indique que, à mesure que le nombre d'unités par tour augmente, les liaisons hydrogène s'orientent plus parallèlement à l'axe de l'hélice ce qui résulte évidemment de l'aplatissement progressif des spires dans cette famille d'hélices.

DISCUSSION. — Les modèles en hélices à deux chaînes du PDLGB peuvent paraître surprenants en raison de l'existence d'un canal intérieur dont le diamètre atteint une valeur voisine de 7 Å pour l'hélice $\pi\pi^{9,0}$. En fait, la formation des hélices $\pi\pi^{7,2}$ ou $\pi\pi^{9,0}$ dépend des dimensions du solvant à partir duquel elles ont été obtenues; le diamètre du canal intérieur de l'hélice $\pi\pi^{7,2}$ est légèrement supérieur à la plus petite dimension des molécules d'acétonitrile ou de chlorure de méthylène alors que le canal de l'hélice $\pi\pi^{9,0}$ permet d'accomoder des molécules de dioxanne ou de chloroforme. En d'autres termes, à partir d'une hélice « mère », l'hélice $\pi\pi^{5,6}$, il est possible de produire, suivant les dimensions du solvant, soit l'hélice $\pi\pi^{7,2}$, soit l'hélice $\pi\pi^{9,0}$.

La formation des doubles hélices, mettant en jeu deux chaînes polypeptidiques, doit être favorisée en solution par une augmentation de la concentration; ceci a pu être vérifié expérimentalement. En chauffant une solution dans le dioxanne à 90°C on observe la transformation instantanée et réversible de la forme $\alpha_{DL}$ en forme $\pi_{DL}$. En maintenant la solution à haute température, des bandes caractéristiques des doubles hélices apparaissent progressivement dans le spectre infrarouge et ce d'autant plus rapidement que la solution est plus concentrée.

La mise en évidence de ces doubles hélices pour un polypeptide de synthèse devrait permettre une nouvelle approche de la structure de la gramicidine A.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) B. LOTZ, F. HEITZ et G. SPACH, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1715.

(2) G. SPACH et F. HEITZ, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1373; F. HEITZ, B. LOTZ et G. SPACH, *J. Mol. Biol.*, 92, 1975, p. 1.

(3) A. CAILLE, F. HEITZ et G. SPACH, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1974, p. 1621.

(4) Y. TRUDELLE, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, p. 1001.

(5) T. MIYAZAWA, *Poly-α-Amino-Acids*, G. D. FASMAN Ed., Dekker Inc., New York, 1967, p. 69.

(6) W. R. VEATCH, E. T. FOSSEL et E. R. BLOUT, *Biochemistry*, 13, 1974, p. 5249.

(7) D. W. URRY, M. C. GOODALL, J. D. GLICKSON et D. F. MAYERS, *Proc. Nat. Acad. Sc., U. S.*, 68, 1971, p. 1907.

*Centre de Biophysique moléculaire,*
*avenue de la Recherche-Scientifique,*
45045 *Orléans Cedex*

et

*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallochimique des complexes de formule* $M^{II}(bpy)_3AB_4$, $x\,H_2O$ ($M^{II} = Ni^{II}$ *ou* $Cu^{II}$ $AB_4^{2-} = SO_4^{2-}$ *ou* $BeF_4^{2-}$). Note (*) de MM. **Nguyen Dinh Phung** et **Jean-Claude Tedenac**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cristallographique et spectroscopique des sulfates et fluorobéryllates de tribipyridyle nickel$^{II}$ ou $Cu^{II}$ révèle l'analogie structurale de ces composés.

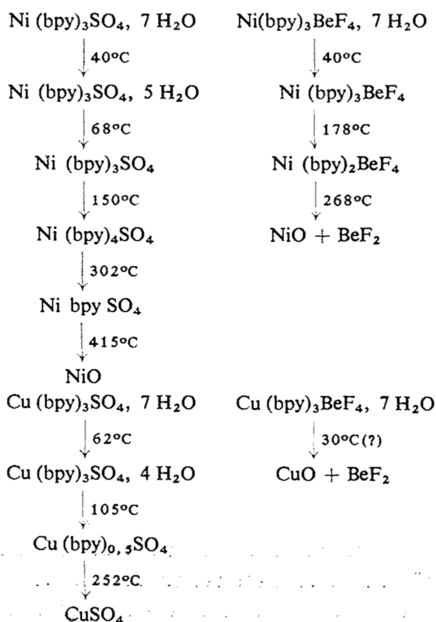
En 1955 Jacobs et Speecke [1] ont fait l'étude cristallographique du sulfate de tribipyridyle nickel$^{II}$ mais leurs résultats ne permettent pas de rendre compte du diagramme Debye-Scherrer de ce composé. L'étude des transitions électroniques sur les complexes $M^{II}(bpy)_3$ ($M^{II} = Co^{II}$, $Ni^{II}$, $Cu^{II}$, $Fe^{II}$) à l'état d'halogénures ainsi que sur les solutions-solides (Zn, Ni) $(bpy)_3SO_4$, $7\,H_2O$ et (Zn, Cu) $(bpy)_3SO_4$, $7\,H_2O$ a permis à Palmer et Piper [2] de conclure à une symétrie de type $D_3$ pour le motif de coordination.

Nous préparons Ni $(bpy)_3SO_4$, $7\,H_2O$ en mélangeant à la température ambiante une solution aqueuse diluée de sulfate de nickel et une solution alcoolique de 2.2 bipyridine. Pour éviter la formation du complexe monobipyridyle un excès de 2.2′ bipyridine est nécessaire par rapport à la stœchiométrie du composé. La solution est concentrée à 50°C. Les cristaux obtenus sont de couleur rubis. La préparation de Ni $(bpy)_3BeF_4$, $7\,H_2O$ est identique à la précédente mais ce composé est plus soluble.

Cu $(bpy)_3SO_4$, $7\,H_2O$ et Cu $(bpy)_3BeF_4$, $7\,H_2O$ ont été préparés avec des mélanges stœchiométriques de sulfate ou fluoroberyllate de cuivre et de 2.2′ bipyridine en solution hydroalcoolique.

Les dosages effectués sur ces complexes confirment les formules envisagées.

La thermolyse des complexes de tribipyridine se déroule selon les schémas suivants :



(les températures indiquées sont les températures de début de décomposition).

L'étude cristallographique a été faite sur monocristaux pour les complexes de nickel. L'examen des clichés de Weissenberg indique que les deux complexes cristallisent dans le groupe spatial $C_2/c$ (ou $C_c$). L'affinement des paramètres grâce aux diagrammes de poudre donne les résultats consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

| | $Ni(bpy)_3SO_4, 7 H_2O$ | $Ni(bpy)_3BeF_4, 7 H_2O$ |
|---|---|---|
| $a$ (Å) | 23,232 + 0,006 | 23,388 ± 0,006 |
| $b$ (Å) | 13,618 + 0,004 | 13,596 ± 0,005 |
| $c$ (Å) | 25,469 ± 0,004 | 25,514 ± 0,006 |
| β (°) | 120,10 ± 0,03 | 120,4 ± 0,03 |
| V (Å³) | 6 971 ± 7 | 6 997 ± 7 |
| $\rho_x$ (g/cm³) | 1,437 ± 0,003 | 1,413 ± 0,003 |
| Z | 8 | 8 |

Les spectres de réflectance des complexes anhydres et hydratés ont été faits sur des échantillons polycristallins. Les résultats obtenus dans le cas des complexes du nickel sont reportés dans le tableau III, ils y sont comparés avec ceux que nous avons établis pour $Ni(en)_3SO_4$ et $Ni(en)_3BeF_4$.

TABLEAU II

| Complexes | Positions des maximums des bandes en unités kK: $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | autres max | $\nu_2/\nu_3$ | $D_q/B$ | $D_q$ | B | β |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni(bpy)_3SO_4, 7 H_2O$ | 12,7 | 19,0 | 29,4 (ep) | 11,8 | 1,5 | 1,8 | 1 270 | 706 | 0,69 |
| $Ni(bpy)_3BeF_4, 7 H_2O$ | 12,7 | 19,0 | 29,4 (ep) | 11,9 | 1,5 | 1,8 | 1 270 | 706 | 0,69 |
| $Ni(bpy)_3SO_4$ | 12,7 | 18,9 | 29,3 (ep) | 11,8 | 1,5 | 1,8 | 1 270 | 706 | 0,69 |
| $Ni(bpy)_3BeF_4$ | 12,7 | 19,0 | 29,3 (ep) | 11,9 | 1,5 | 1,8 | 1 270 | 706 | 0,69 |
| $Ni(en)_3SO_4$ | 11,5 | 18,7 | 29,1 | 12,4 | – | – | 1 150 | 887 | 0,85 |
| $Ni(en)_3BeF_4$ | 11,6 | 18,8 | 29,5 | 12,7 | – | – | 1 160 | 900 | 0,86 |

$\nu_3$ calculé pour les quatre complexes de bipyridine : 29,7.

Ces trois bandes ou épaulements sont attribuables aux transitions

$$\nu_1\ (^2T\,2\,g \leftarrow {}^3A\,2\,g)\ \nu_2\ (^3T\,1\,g \leftarrow {}^3A\,2\,g)\ \nu_3\ (^3T\,1\,g \leftarrow {}^3A\,2\,g).$$

L'épaulement observé autour de la valeur 12 kK est dû à la transition interdite de spin $^1Eg \leftarrow {}^3A\,2\,g$. Le calcul des constantes de champ cristallin a été fait selon la méthode de A.B.P. Lever (3). On constate ici avec Palmer et Riper (2) que le coordinat 2.2' bipyridine provoque un fort éclatement du champ cristallin; les liaisons $Ni^{II}$ coordinat sont fortement covalentes.

Les études structurales effectuées sur $Ni(en)_3SO_4$ et $Cu(en)_3SO_4$ par Mazhar-Ul Haque (4) et Cullen (5) montrent que les ions $Ni(en)_3^{2+}$ et $Cu(en)_3^{2+}$ sont de symétrie $D_3$. Palmer et Piper arrivent à la même conclusion par étude spectroscopique pour les ions $Ni(bpy)_3^{2+}$ et $Cu(bpy)_3^{2+}$. On ne constate pas ici pour les complexes de $Ni_3^{2+}$ un éclatement important des niveaux d'énergie dû à un abaissement de symétrie.

Par contre cet abaissement de symétrie est visible dans les complexes du cuivre pour lesquels les spectres présentent deux bandes (tableau III).

TABLEAU III

| | Positions des maximums des bandes en unités kK | |
|---|---|---|
| $Cu(bpy)_3SO_4, 7H_2O$ | 14,3 | 10,0 (ep) |
| $Cu(bpy)_3BeF_4, 7H_2O$ | 14,7 | 11,0 (ep) |
| $Cu(bpy)_3SO_4$ | 14,4 | 10,0 (ep) |

Ces deux bandes peuvent être attribuées en symétrie $D_3$ aux transitions $^2A_1 \leftarrow {}^2E$, $^2E \leftarrow {}^2E$.

D'après ces résultats et ceux publiés par ailleurs il apparaît que les complexes comportant les ions Ni $(L)_3^{2+}$ et Cu $(L)_3^{2+}$ où L est un coordinat bidente (2.2' bipyridine, éthylènediamine) ne présentent pas d'effet Jahn-Teller, ces complexes étant en symétrie $D_3$.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) G. Jacobs et F. Speecke, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 67.
(2) R. A. Palmer et T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, 5 (5), 1969, p. 864.
(3) A. B. P. Lever, *J. Chem. Ed.*, 45, (11), 1968, p. 711, et *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 1968.
(4) Mazhar-Ul-Haque, C. N. Caughlan et K. Emerson, *Inorg. Chem.*, 9, (11), 1970, p. 2421.
(5) D. L. Cullen et E. C. Lingafelter, *Inorg. Chem.*, 9, (8), 1970, p. 1859.

*Laboratoire de Chimie minérale C,*
*E. R. A.* 314,
*Chimie des Matériaux,*
*Université des Sciences et Techniques du Languedoc,*
*place Eugène-Bataillon,*
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure d'un nouvel anion perthiocarbonate,* $C_2S_6^{2-}$, *dans le solide* $[(CH_3)_4N]_2C_2S_6$, 1/2 $CS_2$. Note (*) de MM. **Pierre Silber**, **Michel Robineau**, **Daniel Zins** et M$^{me}$ **Marie-Claire Brianso-Perucaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'anion $C_2S_6^{2-}$ est constitué de deux groupes plans $CS_3$ liés par deux atomes de soufre. L'angle dièdre de ces deux plans et la distance S—S apparaissent conformes à la stéréochimie du soufre. La géométrie des groupes $CS_3$ et $S_2CS—S$ s'apparente à celle des anions $CS_3^{2-}$ et $CS_4^{2-}$ respectivement.

A partir d'une solution de trithiocarbonate de tétraméthylammonium, $(TMA)_2CS_3$, dans un mélange méthanol-sulfure de carbone, il est possible d'obtenir des monocristaux d'une combinaison de formule : $(TMA)_2C_2S_6$, 1/2 $CS_2$, dont la structure cristalline fera l'objet d'un mémoire détaillé. Cette combinaison renferme l'anion $C_2S_6^{2-}$ dont les caractéristiques géométriques sont rassemblées dans le tableau et schématisées par la figure.

TABLEAU

*Distances (Å) et angles (°) dans l'anion* $C_2S_6^{2-}$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_1-S_1$ | 1,637 | $S_1-C_1-S_3$ | 110,4 |
| $C_1-S_2$ | 1,677 | $S_1-C_1-S_2$ | 128,1 |
| $C_1-S_3$ | 1,747 | $S_2-C_1-S_3$ | 121,6 |
| $C_2-S_4$ | 1,779 | $S_4-C_2-S_5$ | 122,4 |
| $C_2-S_5$ | 1,629 | $S_5-C_2-S_6$ | 129,5 |
| $C_2-S_6$ | 1,668 | $S_6-C_2-S_4$ | 108,1 |
| $S_3-S_4$ | 2,034 | $S_3-S_4-C_2$ | 108,4 |
| | | $S_4-S_3-C_1$ | 110,4 |
| | | Angle dièdre : | 87,12 |

L'anion $C_2S_6^{2-}$ est formé de deux groupes $CS_3$ plans dans lesquels les atomes de soufre occupent les sommets d'un triangle quelque peu irrégulier. Les deux groupes sont liés par deux atomes de soufre. Les plans qui renferment ces groupes forment un angle dièdre de 87,1°; leur intersection correspond à l'axe de la liaison S—S. En effet $S_4$ est dans le plan formé par $C_1$, $S_1$, $S_2$ et $S_3$ (à 0,06 Å près) et $S_3$ se trouve dans le plan contenant $C_2$, $S_4$, $S_5$ et $S_6$ (à 0,07 Å près). Notons que les axes des liaisons $C_1-S_1$, $S_3-S_4$ et $C_2S_6$ sont parallèles.

Les distances carbone-soufre sont comprises entre 1,63 et 1,78 Å. Pauling avait prévu 1,81 Å pour une liaison C—S simple et 1,61 Å pour une double liaison C=S. Dans le trithiocarbonate $(TMA)_2CS_3$, 4 $H_2O$, l'anion se présente avec une configuration

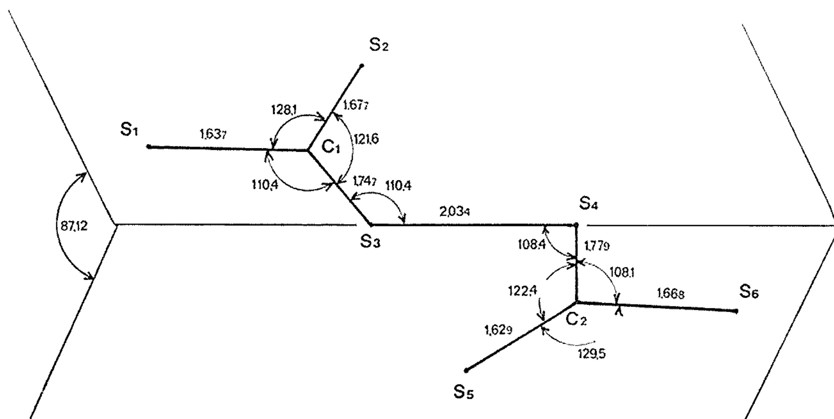
triangulaire plane et régulière ([1]); les trois distances C–S y sont égales à 1,69 Å, ce qui doit traduire une délocalisation des charges sur l'ensemble de l'anion.

Dans chacun des groupes $CS_3$ de l'anion $C_2S_6^{2-}$ on trouve deux types de distances C–S :

*a.* Une distance relativement proche de celle attribuée à une liaison simple (1,75 et 1,78 respectivement); elles concernent les atomes de soufre $S_3$ et $S_4$ liant les deux groupes $CS_3$.

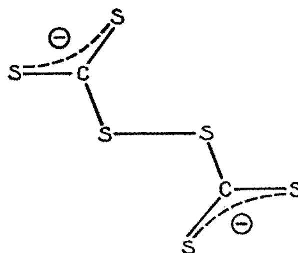
*b.* Deux distances plus proches de celle considérée comme caractéristique d'une double liaison, mais qui ne sont pas égales entre elles : 1,64 et 1,68 Å pour l'un des groupes, 1,63 et 1,67 Å pour l'autre. Elles traduisent une délocalisation de charge sur $S_1-C_1-S_2$ et $S_5-C_2-S_6$ respectivement, légèrement dissymétrique par rapport à l'atome de carbone.

La longueur de la liaison S–S entre les deux motifs $CS_3$ est identique à celle trouvée dans l'anion perthiocarbonate $(S_2-C-S-S)^{2-}$ : 2,03 Å ([2]).




Les angles $C_1S_3S_4$ et $C_2S_4S_3$ respectivement de 110,4 et 108,4° sont légèrement supérieurs à ceux trouvés généralement dans les combinaisons du soufre dicovalent (entre 103 et 107°), sans doute en raison de la proximité des deux atomes $S_2$ et $S_5$. L'angle dièdre entre les liaisons $C_1S_3$ et $C_2S_4$ est proche de celui trouvé par Calvin ([3]) dans le disulfure de méthyle : 90°. Cet angle s'explique, selon cet auteur par un empêchement à la rotation autour de l'axe S–S dû à une répulsion coulombienne des électrons libres restant sur chacun des deux atomes de soufre; cette répulsion serait maximale pour un angle dièdre de 0 ou 180°, minimale pour un angle dièdre de 90°.

L'ensemble de ces données permet d'envisager pour $C_2S_6^{2-}$ la configuration suivante, en représentation plane :



Chacun des deux ensembles plans $S_2-C-S-S$ rappelle la structure de l'anion perthiocarbonate $(S_2-C-S-S)^{2-}$. En fait, leur configuration semble intermédiaire entre celles des deux variantes trouvées pour cet anion dans $K_2CS_4$, $CH_3OH$ ([2]), mais plus proche du modèle impliquant une délocalisation de charge sur la région $S-C-S$.

(*) Séance du 26 mai 1975.

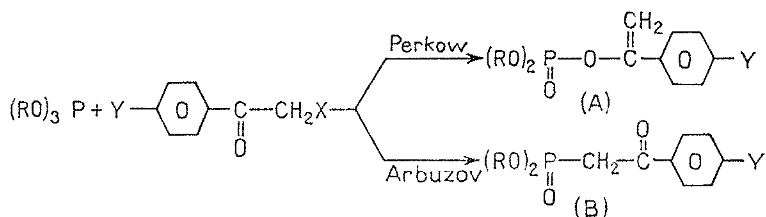
([1]) M. Robineau, D. Zins et M. C. Perucaud, *Rev. Chim. minér.*, 11, 1974, p. 229.
([2]) D. Zins, M. Robineau et M. C. Brianson-Perucaud, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 875.
([3]) M. Calvin, U. C. R. L. Report n° 2483, University of California at Berkeley, 1954.

*Université Pierre-et-Marie-Curie (Paris VI),*
*Laboratoire de Chimie II,*
Tour 54,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des groupements alcoyle des phosphites sur la formation des cétophosphonates et des phosphates d'énols.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bianchini** et **Émile M. Gaydou**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation des benzoylméthylène phosphonates parasubstitués est favorisée au détriment des phosphates d'énols correspondants lorsque l'on utilise le triisopropylphosphite au lieu du triéthyl ou du triméthylphosphite. Le rôle de la température, du solvant et des bases est étudié.

L'action d'un trialcoylphosphite sur un composé carbonylé α-halogéné conduit généralement à un mélange de deux produits : un β-cétophosphonate qui résulte de la réaction de Arbuzov et un phosphate d'énol qui résulte de la réaction de Perkow [(1), (2)] :




Les composés de type (**A**) et (**B**) présentent un intérêt certain du point de vue synthétique et il est utile de connaître les facteurs qui feront évoluer la réaction vers la formation prépondérante sinon exclusive de (**A**) ou de (**B**).

Les composés de type (**A**) peuvent conduire par des réactions de coupure avec des bases fortes comme le méthyl ou le butyllithium à des énolates de lithium [(3), (4)]. Les phosphates d'énols (**A**) sont obtenus exclusivement lorsque l'halogène en α du carbonyle est un atome de chlore. Le mécanisme de cette réaction débute par une attaque du trialcoylphosphite sur le carbone du carbonyle [(8), (9)] et par voie de conséquence, un encombrement au niveau de celui-ci défavorisera la formation de (**A**). Toutefois, il est possible d'accéder aux phosphates d'énols en utilisant d'autres voies de synthèse (5).

Les composés de type (**B**) peuvent conduire à des carbanions très réactifs lorsqu'ils sont traités par de l'hydrure de sodium dans le diméthoxyéthane (6). Les cétophosphonates (**B**) sont généralement obtenus par action du triéthylphosphite sur les ω-bromoacétophénones correspondantes [(6), (7)], mais les rendements sont faibles dans le cas où Y est un groupement électro-accepteur comme $NO_2$ (6). L'utilisation de diverses réactions conduisant normalement à des phosphonates fournit généralement des résultats décevants (6) et le seul facteur utilisé pour améliorer le rendement en cétophosphonate est l'augmentation de la température [(10), (6)].

Les travaux que nous effectuons actuellement sur l'étude du mécanisme de la formation de cétophosphonates à partir des ω-bromoacétophénones et des trialcoylphosphites (11), nous ont permis de mettre en évidence le rôle des groupements alcoyle du trialcoylphosphite sur la formation des composés (**A**) et (**B**).

Nous avons rassemblé dans les tableaux I, II et III les pourcentages obtenus en constituants (**A**) et (**B**) avec les triméthyl, triéthyl et triisopropylphosphite. Les réactions ont été effectuées à 40°C dans le benzène, à une concentration de 0,1 M pour chaque constituant. Les pourcentages des deux isomères ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons constaté une assez bonne corrélation entre les constantes σ de Hammet [12] des groupements parasubstitués et le rapport (**A**)/(**B**). On peut remarquer que le pourcentage de phosphonate décroît très rapidement lorsque la constante σ est positive. Toutefois la grandeur du rapport (**A**)/(**B**) diminue d'une manière appréciable lorsque l'on passe du triméthyl au triisopropylphosphite. Dans le cas de la paranitro, ω-bromoacétophénone, il passe de 52 à 13,5 (essais n° 7 et 21, tableaux I et III).

TABLEAU I

*Action du triméthylphosphite sur les ω-bromoacétophénones parasubstituées dans le benzène à* 40°C

| Essai n° | Y | (A) (%) | (B) (%) | (A)/(B) |
|---|---|---|---|---|
| 1........... | $CH_3O$ | 18 | 82 | 0,22 |
| 2........... | $CH_3$ | 35,5 | 64,5 | 0,55 |
| 3........... | H | 60,2 | 39,8 | 1,51 |
| 4........... | F | 65,2 | 43,8 | 1,87 |
| 5........... | Cl | 80 | 20 | 4,00 |
| 6........... | Br | 82 | 18 | 4,54 |
| 7........... | $NO_2$ | 98 | 1,9 | 52 |

TABLEAU II

*Action du triéthylphosphite sur les ω-bromoacétophénones parasubstituées dans le benzène* à 40°C

| Essai n° | Y | (A) (%) | (B) (%) | (A)/(B) |
|---|---|---|---|---|
| 8.......... | $CH_3O$ | 14,7 | 85,2 | 0,173 |
| 9.......... | $CH_3$ | 30,0 | 70,0 | 0,43 |
| 10.......... | H | 50,7 | 49,3 | 1,03 |
| 11.......... | F | 55,3 | 44,6 | 1,24 |
| 12.......... | Cl | 71,7 | 28,2 | 2,54 |
| 13.......... | Br | 71,7 | 28,3 | 2,53 |
| 14.......... | $NO_2$ | 96,6 | 3,3 | 29 |

TABLEAU III

*Action du triisopropylphosphite sur les ω-bromoacétophénones parasubstituées dans le benzène à* 40°C

| Essai n° | Y | (A) (%) | (B) (%) | (A)/(B) |
|---|---|---|---|---|
| 15.......... | $CH_3O$ | 12,3 | 87,7 | 0,14 |
| 16.......... | $CH_3$ | 24,8 | 75,2 | 0,33 |
| 17.......... | H | 42,5 | 57,5 | 0,74 |
| 18.......... | F | 48,5 | 51,5 | 0,94 |
| 19.......... | Cl | 62,2 | 37,7 | 1,65 |
| 20.......... | Br | 64,4 | 35,6 | 1,81 |
| 21.......... | $NO_2$ | 93 | 6,9 | 13,5 |

Nous avons donc essayé d'optimiser le rendement en cétophosphonate dans le cas de la réaction de la paranitro, ω-bromoacétophénone et du triisopropylphosphite.

Nous avons fait varier les concentrations, la température et le solvant. Nous avons étudié également l'influence d'une base comme la triéthylamine qui a pour effet de ralentir la vitesse de la réaction de Perkow ([8]). Il est possible d'obtenir dans ces conditions des rendements de l'ordre de 35 % en cétophosphonate (essai n° 28, tableau IV).

TABLEAU IV

*Influence des conditions expérimentales sur la formation du p-nitrobenzoylméthylènephosphonate de diisopropyle (concentration initiale :* 1 mol.l$^{-1}$ *en phosphite et en cétone)*

| Essai n° | Conditions opératoires | | | Cétophosphonates (%) |
|---|---|---|---|---|
| | Température (°C) | Solvant | Triéthylamine (mol.l$^{-1}$) | |
| 21 | 40 | Benzène | 0 | 6,9 |
| 22 | 80 | Benzène | 0 | 11 |
| 23 | 140 | Xylène | 0 | 15 |
| 24 | 190 | Triisopropyl phosphite | 0 | 23 |
| 25 | 80 | Benzène | 0,1 | 16 |
| 26 | 80 | Benzène | 1,0 | 26,6 |
| 27 | 100 | Acétonitrile | 0 | 29 |
| 28 | 100 | Acétonitrile | 1,0 | 35 |

Il semble donc que l'utilisation de phosphites possédant des groupements électro-donneurs comme le triisopropylphosphite apparaisse très intéressante du point de vue synthétique puisqu'il favorise la formation de cétophosphonate au détriment des phosphates d'énols.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) F. W. LICHTENTHALER, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 607.
(2) E. M. GAYDOU, R. FREZE et G. BUONO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2279.
(3) I. J. BOROWITZ, E. W. R. GASPER et R. K. GROUCH, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 105.
(4) I. J. BOROWITZ, E. W. R. CASPER, R. K. CROUCH et K. C. YEE, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3873.
(5) E. M. GAYDOU, A. GUILLEMONAT et M. T. BENDAYAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 805.
(6) M. BABOULÈNE et G. STURTZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1585.
(7) G. V. GRINEV, G. I. CHERVENYUK et A. V. DROMBROVSKII, *Ukr. Khim. Zh.*, 34, (8), 1968, p. 809, *Chem. Abstr.*, 70, 1969, p. 4225 v.
(8) E. M. GAYDOU, G. BUONO et R. FREZE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2284.
(9) A. ARCORIA et S. FISICHELLA, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3347.
(10) A. N. PUDOVIK et V. P. AVERY'ANOVA, *Zhur. Obshcheĭ Khim.*, 26, 1956, p. 1426, *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 14512.
(11) J. P. BIANCHINI et E. M. GAYDOU (travaux non publiés).
(12) H. JAFFE, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 206.

*Laboratoire de l'École supérieure de Chimie de Marseille, rue Henri-Poincaré,*
13397 *Marseille Cedex* 4
et
*Institut universitaire de Technologie, rue des Géraniums,*
13337 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Étude conformationnelle par RMN d'α-aminotétrahydropyrannes.* Note (*) de MM. **Jacques Tesse**, **Charles Glacet** et **Daniel Couturier**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude par RMN du méthylamino-2, du diméthylamino-2 tétrahydropyranne et de leurs analogues méthylés en 3 ou 4, montre que le conformère dont le substituant azoté est équatorial est nettement priviligié. La complexation par le $(DPM)_3Eu$ s'effectue par l'atome d'azote et confirme les résultats obtenus par l'examen des paramètres du proton en 2.

Les travaux de Lemieux ([1]), puis de nombreux auteurs, ont montré que le substituant en 2 d'un α-alcoxytétrahydropyranne adopte préférentiellement la position axiale (effet anomère), alors que les alkyl-2 tétrahydropyrannes prennent la conformation équatoriale. La conformation axiale des α-alcoxytétrahydropyrannes est vraisemblablement la conséquence de la répulsion des électrons non partagés des atomes d'oxygène, répulsion qui est un peu plus faible dans la conformation axiale que dans la forme équatoriale.

Les dérivés tétrahydropyranniques substitués en α par un atome d'azote ont été peu étudiés. Zefirov et Shekhtman ([2]) ont constaté un effet anomère important (voisin de 70 %) pour l'α-azidotétrahydropyranne et l'isocyanate d'α-tétrahydropyrannyle; par contre la proportion de composé axial est inférieure à 15 % dans le N-(α-tétrahydropyrannyl) acétamide. On peut remarquer que l'atome d'azote des deux premiers composés possède une densité électronique élevée, alors que dans le troisième le doublet « libre » de l'atome d'azote est délocalisé par l'effet attracteur du carbonyle. Nous nous sommes demandé si les α-aminotétrahydropyrannes prenaient préférentiellement la conformation axiale des acétals ou la conformation équatoriale du N-(α-tétrahydropyrannyl) acétamide.

En RMN le proton H 2 axial se distingue du proton H 2 équatorial par la valeur plus élevée de son couplage avec les protons H 3 ($J_{aa} > J_{ae} \# J_{ea} > J_{ee}$). Lorsque les formes à substituant axial et à substituant équatorial sont bloquées, ou en équilibre lent, la proportion des deux formes est fournie directement par l'intégration des signaux du proton H 2 en position équatoriale et en position axiale; lorsque les deux formes sont en équilibre rapide on n'observe plus qu'une valeur δ du glissement chimique du proton H 2; cette valeur est intermédiaire entre celle du proton H 2 équatorial ($\delta_e$) et celle du proton H 2 axial ($\delta_a$). La proportion de l'isomère à substituant axial est donnée par $(\delta-\delta_a)/(\delta_e-\delta_a)\times 100$. Pour obtenir $\delta_e$ et $\delta_a$ on peut utiliser les glissements chimiques du proton H 2 de molécules modèles à conformations bloquées. Anderson et Sepp ([3]) ont montré que le méthoxy-2 méthyl-4 tétrahydropyranne n'existait pratiquement que sous deux formes dans lesquelles le méthyle en 4 est équatorial : la forme *trans* dont le substituant en 2 est axial (AT) et la forme *cis* dans laquelle le groupement méthoxy est équatorial (EC). En utilisant les valeurs $\delta_a$ et $\delta_e$ fournies par les spectres RMN de ces conformères on peut obtenir la proportion de forme axiale de l'α-méthoxy tétrahydropyranne, à partir de la valeur du glissement chimique de son proton H 2; Eliel et coll. ([4]) ont vérifié que l'introduction d'un substituant méthyle en 4 ne modifie pas les $\delta_a$ et $\delta_e$ du proton H 2. Le blocage des conformères du méthoxy-2 méthyl-3 tétrahydropyranne est moins complet; Descotes et coll. ([5]) ont trouvé que, si l'isomère *cis* est bloqué sous forme EC, par contre l'isomère *trans* contient 35 % de forme AT.

Nous avons étudié les conformations du méthylamino-2 et du diméthylamino-2 tétrahydropyranne; pour obtenir des composés de référence nous avons préparé les analogues méthylés l'un en 3, l'autre en 4. Le monométhylamino-2 tétrahydropyranne (MMA) ([6]) et le diméthylamino-2 tétrahydropyranne (DMA) ([7]) sont couramment utilisés dans notre laboratoire. L'obtention des analogues méthylés en 3 ou en 4 a nécessité la préparation des acétals correspondants selon la technique utilisée par ([8]); ces composés ont été isolés avec des rendements voisins de 75 %. L'hydroxy-2 méthyl-4 tétrahydropyranne était connu ([9]); nous avons constaté qu'en solution dans $CCl_4$ il existe pour 53 % sous la conformation anomère (AT), Anderson ([3]) indique une valeur très proche (60 %).

L'hydroxy-2 méthyl-3 tétrahydropyranne ($É_{0,4}$ 40-41°; $n_D^{23}$ 1,449 9) ne contient que 33 à 35 % de forme anomère (AC) pour 67 à 65 % de conformère équatorial (ET).

RMN. Forme AC : H 2 $\delta\,(10^{-6}) = 4,90$, $W_{1/2} = 4$ Hz; $C-CH_3$, $\delta = 0,87$.

Forme AT : H 2 $\delta$ 4,27 (d), $J_{2,3} = 6$ Hz; $C-CH_3$, $\delta = 0,93$.

La réaction de la monométhylamine et de la diméthylamine sur ces hémiacétals nous a permis, selon la technique utilisée par ([10]) pour l'obtention de l'α-butylaminotétrahydropyranne, de préparer : le méthylamino-2 méthyl-4 tétrahydropyranne (Me-4 MMA), le diméthylamino-2 méthyl-4 tétrahydropyranne (Me-4 DMA), le méthylamino-2 méthyl-3 tétrahydropyranne (Me-3 MMA) et le diméthylamino-2 méthyl-3 tétrahydropyranne (Me-3 DMA).

MÉTHYLAMINO-2 MÉTHYL-4 TÉTRAHYDROPYRANNE ($C_7H_{15}NO$). — Rendement 68 %; $É_{18}$ 61°; $n_D^{23}$ 1,444 4; infrarouge : 3 360 $cm^{-1}$ (N—H).

DIMÉTHYLAMINO-2 MÉTHYL-4 TÉTRAHYDROPYRANNE ($C_8H_{17}NO$). — Rendement 78 %; $É_{12}$ 59°; $n_D^{23}$ 1,441 9.

MÉTHYLAMINO-2 MÉTHYL-3 TÉTRAHYDROPYRANNE ($C_7H_{15}NO$). — Rendement 67 %; $É_{13}$ 52°; $n_D^{23}$ 1,445 9; infrarouge : 3 370 $cm^{-1}$ (N—H).

DIMÉTHYLAMINO-2 MÉTHYL-3 TÉTRAHYDROPYRANNE ($C_8H_{17}NO$). — Rendement 80 %; $É_{11}$ 53°; $n_D^{23}$ 1,442 5.

TABLEAU I

*Spectre RMN dans* $CCl_4$ ($\delta . 10^{-6}$)

| Composé | Conformère % | H 2 | $\delta$ C—$CH_3$ | $\delta$ N—$CH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Me-3 MMA ....... | AC 0 | – | – | – |
| | ET 100 | $\delta = 3,37$ (d), $J_{2a,3a} = 8,5$ Hz | 0,82 | 2,22 |
| Me-3 DMA ........ | AC 0 | – | – | – |
| | ET 100 | $\delta = 3,38$ (d), $J_{2a,3a} = 8,5$ Hz | 0,82 | 2,30 |
| Me-4 MMA ....... | AT 15 | $\delta = 4,29$, $W_{1/2} = 7$ Hz | 0,97 | 2,33 |
| | EC 85 | $\delta = 3,95$, $W_{1/2} = 12$ Hz | 0,95 | 2,40 |
| Me-4 DMA ........ | AT 5 | $\delta = 4,25$ | – | 2,21 |
| | EC 95 | $\delta = 3,95$ | 0,95 | 2,31 |
| MMA ............ | E | $\delta = 3,95$ | – | 2,40 |
| DMA ............ | E | $\delta = 3,94$ | – | 2,30 |

L'examen du tableau I fait apparaître que les méthyl-3 α-monométhylamino et α-diméthylaminotétrahydropyrannes n'existent, en solution dans $CCl_4$, que sous une seule conformation; la valeur de couplage H 2-H 3 permet d'affirmer qu'il s'agit du confor-

mère à substituant équatorial. La même conformation est encore largement privilégiée pour les isomères méthylés en 4. Quant aux dérivés non méthylés sur l'hétérocycle ils ne présentent qu'un seul type de proton H 2; la valeur du glissement chimique de ce proton ($\delta = 3{,}95$) est la même que celle du proton anomère des amino-2 méthyl-4 tétrahydropyrannes à substituant équatorial, on peut donc affirmer que l'α-méthylamino et l'α-diméthylaminotétrahydropyranne présentent la conformation équatoriale.

Le doublet non partagé de l'atome d'azote d'un α-aminotétrahydropyranne est donc incapable de provoquer une anomérisation importante. Nous pensons que ceci est la conséquence de l'inversion de l'atome d'azote, peut être partiellement contrariée par la proximité de l'oxygène de l'hétérocycle. Cette inversion empêche l'orientation permanente, par rapport à l'oxygène, du doublet non partagé de l'azote; elle entraînerait également la superposition momentanée du cycle et des substituants de l'atome d'azote dans la configuration à substituant axiale, ce qui défavorise cette dernière.

Tableau II

*Complexation des α-aminotétrahydropyrannes par* $(DPM)_3Eu$

| | | ΔEu ($10^{-6}$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Composé | Conformère | H 2 | H 6 | $N-CH_3$ | $C-CH_3$ |
| O, $NHCH_3$, $CH_3$ | ET | −12,9 | – | − 7,2 | −4,6 |
| O, $NHCH_3$, $CH_3$ | EC | −29 | – | − 6 | −4 |
| | AT | −15,4 | – | − 3 | −2,6 |
| O, $N(CH_3)_2$, $CH_3$ | EC | −29 | – | −13,9 | −3,8 |
| | AT | non observable | axial : −2,5<br>équat. : +0,5 | − 8 | non observable |
| O, $N(CH_3)_2$ | E | −28 | axial : −3,4<br>équat. : 0 | −13,3 | – |

L'examen du tableau II montre que le tri (dipivalométhanate) d'europium complexe l'atome d'azote qui est le plus basique des deux hétéroatomes géminés des α-aminotétrahydropyrannes; en effet la complexation déblinde beaucoup plus fortement le proton 2 que les protons en 6, alors que le complexe entre le lanthanide et l'oxygène du cycle des α-alcoxytétrahydropyrannes déblinde à peu près également les protons en 2 et 6 [(11), (12)]. Le déblindage important des protons du (ou des) substituant méthyle de l'azote apporte une confirmation supplémentaire.

La valeur élevée du déblindage du proton H 2 du diméthylaminotétrahydropyranne (équatorial), ainsi que du proton H 2 de la conformation équatoriale des mono et diméthylamino-2 méthyl-4 tétrahydropyrannes montre que l'association N-Eu est proche de la liaison C 2 – H 2. Il n'en est plus de même pour la forme axiale du méthylamino-2 méthyl-4 tétrahydropyranne et pour la forme équatoriale du méthylamino-2 méthyl-4 tétrahydropyranne; pour le premier l'orientation de l'association N-Eu proche de C 2 – H 2 entraînerait la superposition du substituant $CH_3$ de l'azote et du cycle; pour le second, la présence du substituant méthyl-3 en *trans* oblige la molécule complexante à s'orienter du côté de l'oxygène (N-Eu antiparallèle à $C_2$-$C_3$), comme le prouve la valeur faible du déblindage des protons du radical méthyle en 3.

De cette étude, nous concluons que les α-aminotétrahydropyrannes, existent préférentiellement sous la forme équatoriale; leur complexation par $(DPM)_3Eu$ s'effectue par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

(*) Séance du 5 mai 1975.


(1) R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Berstein et W. G. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1005.

(2) N. S. Zefirov et N. M. Shekthman, *Zh. Org. Khim.*, (4), 6, 1970, p. 863; *J. Org. Chem. of USSR*, 1970, p. 863.

(3) C. B. Anderson et D. T. Sepp, *Chem. Ind. London*, 50, 1964, p. 2054.

(4) E. L. Eliel, M. H. Gianni, T. H. Williams et J. B. Stithers, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 97; H. Booth, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 615.

(5) M. Gélin, Y. Bahurel et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3723.

(6) C. Glacet et D. Véron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.

(7) A. Gaumeton et C. Glacet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1501.

(8) C. Glacet et Th. M. Deram, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 764.

(9) Y. R. Naves, P. Ochsner, F. Thomas et D. Lamparsky, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1608.

(10) C. Glacet et A. Gaumeton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 224.

(11) F. Lafuma et C. Quivoron, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2020.

(12) D. Couturier, M.-C. Fargeau et P. Maitte, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1853.



*Laboratoire de Chimie organique I,*
*Université des Sciences et Techniques de Lille,*
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

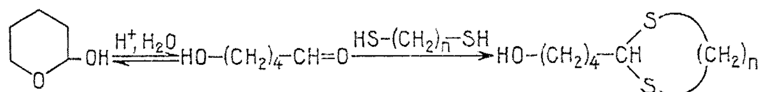
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'(hydroxy-4 butyl)-2 dithia-1.3 cycloalcanes. Réduction par le calcium dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de MM. **Marius Martin** et **Louis Bassery**, présentée par M. Henri Normant.

Description de la synthèse des (hydroxy-4 butyl)-2 dithiolanne-1.3, dithianne-1.3, dithiépanne-1.3 et de la réduction de ces composés par le calcium dans l'ammoniac liquide.

A. SYNTHÈSE D'(HYDROXY-4 BUTYL)-2 DITHIA-1.3 CYCLOALCANES. — Généralement, les dithiolannes-1.3 et dithiannes-1.3 mono ou poly-alcoylés en position 2 proviennent de l'action de l'éthanedithiol-1.2 ou du propanedithiol-1.3 sur les aldéhydes et cétones correspondants en présence d'un acide [1].

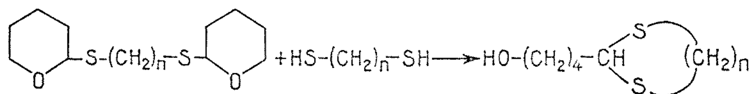
Reprenant les méthodes de Hurd et Saunders [2] d'une part, et Leroy [3] d'autre part, nous obtenons, avec de bons rendements, les (hydroxy-4 butyl)-2 dithiolanne-1.3 et dithianne-1.3 par action, en milieu acide, de l'ω-alcanedithiol :

1° Sur l'α-hydroxytétrahydropyranne,




$n = 2$ et 3

2° Sur l'ω-[di (α-tétrahydropyrannylthio)] alcane correspondant,




– 2 *a* $H^+$ : $n = 2$ et 3
– 2 *b* $AlCl_3$ : $n = 2,3$ et 4

Cette dernière réaction peut être effectuée dans l'éther anhydre en présence de chlorure d'aluminium. Si le milieu est suffisamment dilué, l'(hydroxy-4 butyl)-2 dithiépanne-1.3 est préparé avec un rendement pouvant atteindre 65 %.

Les ω-[di (α-tétrahydropyrannylthio)] alcanes sont obtenus par addition, en présence d'acide, des ω-alcanedithiols au $\Delta_2$-dihydropyranne [4]. Les réactions 1 et 2 *a* sont réalisées selon les indications de la littérature [3].

*(Hydroxy-4 butyl)-2 dithiolanne-1.3*, $C_7H_{14}OS_2$. — Rdt : 1 = 91 %; 2 *a* = 84 %; 2 *b* = 71 %. $É_{0,5}$ 119°; $n_D^{23}$ 1,5582, $d_4^{23}$ 1,168. R. M. 49,23 (calculé 49,89).

*Analyse* : calculé %, C 47,15; H 7,91; S 35,96; trouvé %, C 46,88; H 7,95; S 35,76.

Spectre infrarouge : 3 400 $cm^{-1}$. Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : $H_2$-4,48 (t, J = 6,5 Hz); $H_4$, $H_5$-3,22 (s); $(CH_2)_3$-1,57 (m); $CH_2O$-3,56 (t, J = 6 Hz,; $HO$-3,50 (s, échangé avec $D_2O$).

(*Hydroxy*-4 *butyl*)-2 *dithianne*-1.3, $C_8H_{16}OS_2$. — Rdt : 1 = 94 %; 2 *a* = 86 %; 2 *b* = 73 %. $É_{0,3}$ 126°; F 31,9-32,2° (éther de di-isopropyle); $n_D^{23}$ 1,5586; $d_4^{23}$ 1,146. R. M. 54,18 (calculé 54,53).

*Analyse* : calculé %, C 49,95; H 8,38; S 33,34; trouvé %, C 49,82; H 8,42; S 33,49.

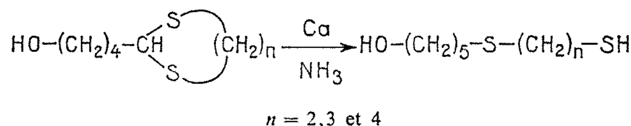
Spectre infrarouge : 3 400 $cm^{-1}$. Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : $H_2$-4,07 (t, J = 6 Hz); $H_4$, $H_6$-2,83 (m); $H_5$-2,02 (m); $(CH_2)_3$-1,60 (m); $CH_2O$-3,56 (t, J = 6 Hz); *H*O-3,78 (s, échangé avec $D_2O$).

(*Hydroxy*-4 *butyl*)-2 *dithiépanne*-1.3, $C_9H_{18}OS_2$. — A 750 ml d'éther anhydre contenant 0,05 mole de $AlCl_3$, on ajoute une solution de 0,025 mole d'ω-[di (α-tétrahydropyrannylthio)] butane et 0,025 mole de butanedithiol-1.4 dans 250 ml d'éther anhydre. On agite 2 h à reflux de l'éther. Après le traitement habituel, on isole le dithiépanne-1.3 avec un rendement de 65 %. $É_{0,3}$ 131°; $n_D^{23}$ 1,5558; $d_4^{23}$ 1,125 R. M. 58,94 (calculé 59,18).

*Analyse* : calculé %, C 52,38; H 8,79; S 31,07; trouvé %, C 52,30; H 8,64; S 30,93.

Spectre infrarouge : 3 350 $cm^{-1}$. Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : $H_2$-4,05 (t, J = 6 Hz); $H_4$, $H_7$-2,76 (m); $H_5$, $H_6$-1,92 (m); $(CH_2)_3$-1,57 (m); $CH_2O$-3,50 (t, J = 6 Hz); *H*O-3,95 (s, échangé avec $D_2O$).

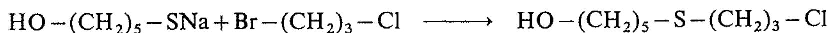
B. Réduction par le calcium dans l'ammoniac liquide. — Les (hydroxy-4 butyl)-2 dithia-1.3 cycloalcanes préparés précédemment sont réduits par le calcium dans l'ammoniac liquide et fournissent les thiols correspondants avec de bons rendements.



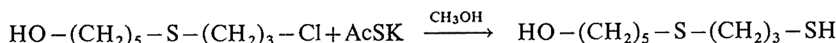

*n* = 2,3 et 4

La présence d'une fonction hydroxyle ne perturbe pas la réduction, ceci étant déjà vérifié dans plusieurs cas [(5), (6), (7)].

L'un des termes (*n* = 3) est resynthétisé en condensant le thiolate de sodium du mercapto-5 pentanol-1 et le bromo-1 chloro-3 propane puis en faisant réagir une solution méthanolique de S–thioacétate de potassium :

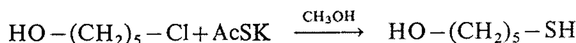


$$HO-(CH_2)_5-SNa+Br-(CH_2)_3-Cl \longrightarrow HO-(CH_2)_5-S-(CH_2)_3-Cl$$



$$HO-(CH_2)_5-S-(CH_2)_3-Cl+AcSK \xrightarrow{CH_3OH} HO-(CH_2)_5-S-(CH_2)_3-SH$$

Le mercapto-5 pentanol-1 est obtenu facilement en agitant 12 h à 65° une solution de chloro-5 pentanol-1 et de S–thioacétate de potassium :



$$HO-(CH_2)_5-Cl+AcSK \xrightarrow{CH_3OH} HO-(CH_2)_5-SH$$

Dans tous les cas, la fonction thiol est caractérisée par le dérivé cristallisé résultant de la condensation du thiolate et du dinitro-2.4 chlorobenzène.

*Hydroxy*-8 *thia*-3 *octanethiol*-1, $C_7H_{16}OS_2$. — Le mode opératoire est celui décrit dans la littérature (8). Rdt 84 %. $É_{0,4}$ 122°; $n_D^{23}$ 1,5347; $d_4^{23}$ 1,085. R. M. 51,71 (calculé 51,76).

*Analyse* : calculé %, C 46,62; H 8,94; S 35,56; trouvé %, C 46,85; H 8,99; S 35,30.

Fonction thiol : pureté 99 % ($AgNO_3$); dérivé cristallisé, $C_{13}H_{18}N_2O_5S_2$ : F 53,1-53,3° (alcool). *Analyse* : calculé %, C 45,07; H 5,23; N 8,08; S 18,51; trouvé %, C 44,82; H 5,10; N 8,18; S 18,47.

Spectre infrarouge : 3 400 et 2 550 $cm^{-1}$. Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : S $(CH_2)_2$S-2,69 (m); $CH_2$S-2,50 (t, J = 6,5 Hz); *H*S, $(CH_2)_3$-1,30 à 1,90 (m); $CH_2$O-3,58 (t, J = 6 Hz); *H*O-3,42 (s, échangé avec $D_2O$).

*Hydroxy*-9 *thia*-4 *nonanethiol*-1, $C_8H_{18}OS_2$. — Rdt 85 %. $É_{0,5}$ 128°; $n_D^{23}$ 1,5266; $d_4^{23}$ 1,059. R. M. 56,38 (calculé 56,40).

*Analyse* : calculé %, C 49,43; H 9,33; S 32,99; trouvé %, C 49,70; H 9,36; S 32,84.

Fonction thiol : pureté 99,7 % ($AgNO_3$); dérivé cristallisé, $C_{14}H_{20}N_2O_5S_2$ : F 80,5-80,8° (alcool). *Analyse* : calculé %, C 46,65; H 5,59; N 7,77; S 17,79; trouvé %, C 46,56; H 5,67; N 7,92; S 17,56.

Spectre infrarouge : 3 400 et 2 550 $cm^{-1}$. Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : *H*S; $(CH_2)_3$-1,50 (m); $CH_2$S, $CH_2$SH-2,52 (m); $CH_2$-1,84 (m); $CH_2$O-3,57 (t, J = 6 Hz); *H*O-3,68 (s, échangé avec $D_2O$).

*Hydroxy*-10 *thia*-5 *décanethiol*-1, $C_9H_{20}OS_2$. — Rdt 86 %. $É_{0,3}$ 133°; $n_D^{23}$ 1,5205; $d_4^{23}$ 1,040. R. M. 61,02 (calculé 61,04).

*Analyse* : calculé %, C 51,87; H 9,67; S 30,77; trouvé %, C 51,92; H 9,90; S 30,52.

Fonction thiol : pureté 99 % ($AgNO_3$); dérivé cristallisé, $C_{15}H_{22}N_2O_5S_2$ : F 56-56,5° (alcool). *Analyse* : calculé %, C 48,11; H 5,92; N 7,48; S 17,12; trouvé %, C 48,02; H 6,04; N 7,76; S 17,01.

Spectre infrarouge : 3 400 et 2 550 $cm^{-1}$. Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : *H*S-1,40 (t, J = 8,5 Hz, échangé avec $D_2O$); $CH_2$S, $CH_2$SH-2,55 (m); $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$-entre 1,40 et 1,85 (m); $CH_2$O-3,57 (t, J = 6 Hz); *H*O-4,00 (s, échangé avec $D_2O$).

*Mercapto*-5 *pentanol*-1, $C_5H_{12}OS$. — Le chloro-5 pentanol-1 est préparé selon (9) et (10). Rdt 69 %. $É_{13}$ 106°; $n_D^{23}$ 1,4868; $d_4^{23}$ 1,002; litt (11) : $É_{11}$ 104°; $n_D^{20}$ 1,4865. R. M. 34,48 (calculé 34,54).

*Analyse* : calculé %, C 49,95; H 10,06; S 26,67; trouvé %, C 50,03; H 10,18; S 26,84.

Spectre infrarouge : 3 400 et 2 550 $cm^{-1}$. Spectre RMN ($CCl_4$, $\delta.10^6$/TMS) : *H*S-1,40 (t, J = 8,5 Hz, échangé avec $D_2O$); $CH_2$S-2,55 (m); $(CH_2)_3$-1,53 (m); $CH_2$O-3,57 (t, J = 6 Hz); *H*O-4,21 (s, échangé avec $D_2O$).

*Chloro*-1 *hydroxy*-9 *thia*-4 *nonane*, $C_8H_{17}ClOS$. — Rdt 83 %. $É_{0,2}$ 111°; $n_D^{23}$ 1,5027; $d_4^{23}$ 1,091. R. M. 53,28 (calculé 53,48).

*Analyse* : calculé %, C 48,84; H 8,70; O 8,13; S 16,29; trouvé %, C 48,82; H 8,59; O 7,99 : S 15,92.

Spectre infrarouge : 3 400 $cm^{-1}$. Spectre RMN ($CCl_4$, $\delta.10^6$/TMS) : $CH_2$Cl-3,68 (t, J = 6 Hz); $CH_2$-2,10 (m); $CH_2$S-2,60 (m); $(CH_2)_3$-1,55 (m); $CH_2$O-3,57 (t, J = 6 Hz); HO-3,60 (s, échangé avec $D_2O$).

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) R. H. Jones, G. E. Lukes et J. I. Bashour, U. S. Patent 2, 690, 988, (1954) (*Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 9868 d).

(2) C. D. Hurd et W. H. Saunders, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5324.

(3) L. Bassery, C. Leroy et M. Martin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1131.

(4) M. Martin, L. Bassery et C. Leroy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 558.

(5) L. W. C. Miles et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2938.

(6) E. D. Brown, S. M. Iqbal et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 415.

(7) B. C. Newman et E. L. Eliel, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3641.

(8) E. L. Eliel, T. W. Doyle, R. A. Daignault et B. C. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1828.

(9) M. E. Synerholm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2581.

(10) M. S. Newman et J. H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1292.

(11) L. Bateman, J. I. Cunneen et J. Ford, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1541.

*Laboratoire de Chimie organique* III,
*Université des Sciences et Techniques de Lille*,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGTIÈME

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

# TABLES DU TOME 280

MAI-JUIN 1975

## SÉRIE C. – SCIENCES CHIMIQUES

## I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

### CHIMIE PHYSIQUE

#### Chimie physique

### Chimie des solides



### Cinétique chimique



### Catalyse



### Thermodynamique chimique





### Électrochimie



### Électrochimie appliquée



### Spectrochimie organique



### Chromatographie



### Chromatographie en phase gazeuse



### Métallographie

Pages

### Thermodynamique métallurgique



### Métallurgie



### Chimie macromoléculaire



### Physicochimie macromoléculaire



### Chimie de coordination



### Chimie structurale



### Cristallochimie



### Chimie analytique



### Chimie minérale

## Chimie organique

### Catalyse organique



### Chimie biologique

# II. — AUTEURS